

# Doktori értekezés

György Krisztina

2013



# Atomabszorpciós spektrometriai kutatások optikai egykristályok vizsgálatára

Doktori (Ph.D.) értekezés

**György Krisztina**

**Témavezető: Dr. Bencs László**

tudományos főmunkatárs, Ph.D.

**MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont**

**Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet**

Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar

Kémia Doktori Iskola

*Iskolavezető: Dr. Inzelt György*

Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia doktori program

*Programvezető: Dr. Záray Gyula*

2013



# Tartalomjegyzék

<b>A dolgozatban használt rövidítések.....</b>	<b>4</b>
<b>1. Bevezetés .....</b>	<b>7</b>
<b>2. Irodalmi áttekintés.....</b>	<b>10</b>
2.1. A vizsgált optikai egykristályok.....	10
2.2. Az atomabszorpció alapjai: a mérés elve, fényforrások, főbb atomizációs és mintabeviteli módok, felhasználás .....	12
2.3. A GFAAS fejlődése: a kezdetektől a szilárdmintás, sokelemes analízisig .....	24
2.4. Szilárdmintás GFAAS.....	35
2.5. A grafitkemencében fellépő memóriahatás és annak csökkentése halogénezéssel.....	43
2.6. A vizsgált elemek és mátrixok viselkedése a grafitkemencében .....	49
<b>3. Vizsgálati módszerek .....</b>	<b>54</b>
3.1. Kísérleti körülmények .....	54
3.1.1. Kristályok .....	54
3.1.2. Mintaelőkészítés .....	54
3.1.3. Eljárások.....	56
3.1.4. Műszerek, mérési körülmények.....	57
3.2. Kiértékelési módszerek .....	65
<b>4. Eredmények és értelmezésük .....</b>	<b>68</b>
4.1. Mn és Fe szilárdmintás GFAAS meghatározása LiNbO <sub>3</sub> egykristályokban.....	68
4.2. Er és Nd grafitkemencében fellépő memóriahatásának csökkentése CCl <sub>4</sub> -os halogénezéssel .	79
<b>5. Alkalmazási lehetőségek .....</b>	<b>93</b>
<b>6. Összefoglalás.....</b>	<b>94</b>
6.1. A doktori értekezés tézisei .....	94
6.2. Atomabszorpciós spektrometriai kutatások optikai egykristályok vizsgálatára (összefoglalás).....	96
6.3. Atomic Absorption Spectrometric Studies for the Analysis of Optical Single Crystals (Abstract, in English) .....	97
<b>Köszönetnyilvánítás .....</b>	<b>98</b>
<b>Irodalomjegyzék.....</b>	<b>99</b>
Felhasznált irodalom .....	99
Saját közleményeim .....	107

## A dolgozatban használt rövidítések

<i>AAS:</i>	atomic absorption spectrometry atomabszorpciós spektrometria
<i>CCD:</i>	charge coupled device töltés-csatolt fotodetektor
<i>CRM:</i>	certified reference material hiteles referenciaanyag
<i>CV-AAS:</i>	cold vapor atomic absorption spectrometry hidegőzös atomabszorpciós spektrometria
<i>EDL:</i>	electrodeless discharge lamp elektródnélküli kisülési lámpa
<i>EPMA:</i>	electron-probe X-ray microanalysis röntgen elektron-mikroszonda
<i>ETAAS:</i>	electrothermal atomic absorption spectrometry elektrotermikus atomabszorpciós spektrometria
<i>ETV:</i>	electrothermal vaporization elektrotermikus elpárolgtatás
<i>ETV-ICP-MS:</i>	electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry elektrotermikus párolgtatással működő induktív csatolású plazma tömegspektrometria

<i>ETV-ICP-OES:</i>	electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry  elektrotermikus párologtatással működő induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria
<i>FAAS:</i>	flame atomic absorption spectrometry  lángatomabszorpciós spektrometria
<i>GFAAS:</i>	graphite furnace atomic absorption spectrometry  grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria
<i>HCL:</i>	hollow cathode lamp  vájtkatódlámpa
<i>HG-AAS:</i>	hydride generation atomic absorption spectrometry  hidrid-kifejlesztéses atomabszorpciós spektrometria
<i>HR-CS-AAS:</i>	high resolution continuum source AAS  nagyfelbontású, folytonos színeképű fényforrást alkalmazó AAS
<i>HR-CS-GFAAS:</i>	high resolution continuum source GFAAS  nagyfelbontású, folytonos színeképű fényforrást alkalmazó GFAAS
<i>ICP-MS:</i>	inductively coupled plasma mass spectrometry  induktív csatolású plazma tömegspektrometria
<i>ICP-OES:</i>	inductively coupled plasma optical emission spectrometry  induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria
<i>LS-AAS:</i>	line source atomic absorption spectrometry  vonalas színeképű fényforrást alkalmazó AAS
<i>LOD:</i>	limit of detection

	kimutatási határ
<i>PMT:</i>	photomultiplier tube fotoelektron-sokszorozó
<i>RSD:</i>	relative standard deviation relatív szórás
<i>SIMAAC:</i>	simultaneous multi-element atomic absorption spectrometer with a continuum source szimultán sokelemes atomabszorpciós spektrométer folytonos színeképű fényforrással
<i>SS-GFAAS:</i>	solid sampling GFAAS szilárdmintás GFAAS
<i>SS-ETV-ICP-MS:</i>	solid sampling ETV-ICP-MS szilárdmintás ETV-ICP-MS
<i>STPF:</i>	stabilized temperature platform furnace stabilizált hőmérsékletű platform kemence
<i>TAC:</i>	triammonium citrate triammónium-citrát
<i>THGA:</i>	transversely heated graphite atomizer keresztfűtésű grafitkemence
<i>XANES:</i>	X-ray near-edge absorption structure röntgen abszorpciós él-közeli szerkezet
<i>XRF:</i>	X-ray fluorescence spectrometry röntgenfluoreszcens spektrometria



# 1. Bevezetés

Munkahelyemen, az MTA Wigner FK Alkalmazott és Nemlineáris Optikai Osztályának Kristályfizikai Csoportjában optikai egykristályok növesztésével és vizsgálatával foglalkoznak. Ezen kristályok ipari felhasználhatóságát optikai tulajdonságaik (pl. fotorefraktivitás, frekvencia-kétszerezés) határozzák meg. A kristályok optikai tulajdonságai azok szerkezetétől és összetételétől függenek. Meghatározó lehet egy adalékelem, (vagy kedvezőtlen esetben szennyezőelem) beépülése a kristályba, de ennek hatása attól függ, milyen kristály, melyik elemet, mekkora koncentrációban tartalmazza. További kérdés, hogy az adalékolni kívánt elem a növesztés során milyen mértékben épül be a kristályba és milyen koncentrációprofilja alakul ki a kristály hossz tengelye mentén. Az adalékelemek beépülése ugyanis gyakran nem egyenletes és elemtől, valamint kristálytípustól függően rendkívül különböző mértékű lehet. Mind az optikai tulajdonságok értelmezése szempontjából, mind az optimális növesztési paraméterek meghatározásához fontos információ tehát az adalékelemek koncentrációja a vizsgált kristályokban vagy azok bizonyos részeiben (pl. teteje, alja) és a növesztési maradékban.

Az Analitikai Laboratóriumban döntően az osztályon növesztett optikai egykristályok adalék-, illetve szennyezőelem-tartalmának meghatározásával foglalkozunk. Ezt lángatomabszorpciós (FAAS), kisebb koncentrációk esetén pedig grafitkemencés atomabszorpciós (GFAAS) spektrometriával végezzük.

Doktori munkám során erbiummal, illetve neodímiummal adalékolt  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  (bizmut-tellurit) és vassal, illetve mangánnal adalékolt  $\text{LiNbO}_3$  (lítium-niobát) egykristályokkal foglalkoztam. Elemzésükre munkatársaimmal GFAAS módszereket dolgoztunk ki, amelyek megbízhatóságát más, független analitikai módszerekkel ellenőriztük. A GFAAS kísérleteket végein fűtött, pirolitikus grafit borítású kemencében, csőfalról, valamint platformról történő elpárologtatással végeztük, vonalas színekpű fényforrás alkalmazásával.

Az atomabszorpciós analitikában oldatos mintabeviteli módszereket alkalmaznak, a szilárdmintás módszerek alkalmazása, az erre irányuló kutatás viszonylag ritka, kuriózumnak tekinthető. Az atomabszorpciós technikák közül a GFAAS az egyetlen, amely közvetlenül, technikai átalakítások nélkül alkalmas szilárdmintás analitikára, melynek több előnye is van az oldatos GFAAS-sal szemben: jobb kimutatási képesség, rövidebb elemzési idő, kisebb esély a minta elszennyeződésére, az oldószer okozta zavaróhatások kiküszöbölése. Azonban, mivel a

szilárdmintás analitikában a bemért minta mennyisége nagyságrendekkel több lehet, mint oldatos mintabevitel esetén, a spektrális és a nem-spektrális zavaróhatások is jelentősek lehetnek.

Munkatársaimmal szilárdmintás GFAAS módszert dolgoztunk ki Mn és Fe meghatározására  $\text{LiNbO}_3$  egykristályokból. Az achátmozsárban elporított kristályokat hajlított grafitplatformra mértük be mikromérlegen, majd a platformokat a kvarcablakok levétele után, a csővégeken keresztül juttattuk be a grafitkemencébe. Kalibrációs célra egyszerű sósavas és salétromsavas összehasonlító oldatokat használtunk. A módszer megbízhatóságát oldatos GFAAS, FAAS, ICP-OES és ICP-MS elemzésekkel ellenőriztük.

A módszer megbízhatóságának ellenőrzéséhez szükséges mérések nagy részét együttműködő partnereink végezték. Az ICP-OES mérések Varga Imre Péter (ELTE) nevéhez fűződnek. Az ICP-MS méréseket Stefánka Zsolt és Széles Éva (MTA EK IKI) végezték, ekkor a mintaelőkészítésben és a kiértékelésben közreműködtem. Az ICP-OES és FAAS mérésekhez, valamint néhány GFAAS méréshez kapcsolódó mintaelőkészítést Kardos Márta és Fischer Éva technikusok végezték.

A  $\text{LiNbO}_3$  a grafitkemencében kihevítve átalakul és mérés után a grafitplatformon fémes színű anyag marad belőle vissza. Ezt az anyagot Osán János és Alföldy Bálint (MTA EK) tanulmányozta XANES módszerrel a hamburgi HASYLAB DORIS III szinkrotronban, illetve EPMA technikával.

A ritkaföldfémek GFAAS meghatározása során, ha azt végein fűtött kemencében végezzük, memóriahatás lép fel. Ennek megszüntetésére vagy csökkentésére többféle megoldás található az irodalomban. Ezek közül doktori munkám során a mintaalkotók halogénezését alkalmaztam. Halogénezőszerként szén-tetrakloridot ( $\text{CCl}_4$ ) használtam, amit a grafitkemencébe pipettázás után részlegesen elpárologtattam. Így megfelelően kevés  $\text{CCl}_4$  maradt a grafitkemencében ahhoz, hogy a kemencében maradó mintaösszetevőkkel reagálni tudjon, de ne fejtsen ki számottevő zavaróhatást. Ez a mennyiség pipettával nem lenne pontosan bemérhető. Az ily módon elvégzett  $\text{CCl}_4$ -os halogénezés előnye, hogy nem teszi szükségessé a grafitkemence gázbevezető rendszerének a módosítását, szemben az irodalomban korábban közölt eljárások többségével.

Kísérletekkel igazoltuk, hogy Er és Nd GFAAS elemzése során a kidolgozott  $\text{CCl}_4$ -os halogénezési eljárás hatékonyan csökkenti a memóriahatást, mind vizes oldatok, mind feltárt  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  és  $\text{LiNbO}_3$  mátrixot tartalmazó oldatok esetében. A  $\text{CCl}_4$ -os halogénezési eljárás felhasználásával új GFAAS módszert dolgoztam ki Er és Nd meghatározására. Ennek megbízhatóságát erbiummal, illetve neodímiummal adalékolt  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  egykristályok elemzésével ellenőriztük. A kidolgozott új GFAAS módszerrel kapott eredményeket összehasonlítottuk a

hagyományos, halogénezés nélküli GFAAS módszerrel kapottakkal. A kidolgozott módszer megbízhatóságát XRF módszerrel ellenőriztük. Az XRF méréseket Katleen van Meel és Bencs László végezte az Antwerpeni Egyetemen, ennek során a mintaelőkészítésben vettem részt. Az eredmény sorok összehasonlítását t- és F-próbával végeztem.

Dolgozatom a  $\text{LiNbO}_3$ -tal és a  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ -tal kapcsolatos alapvető tudnivalók rövid ismertetésével kezdődik, mert e kristályok elemzésével foglalkoztunk. Ezt követi az elemzési technika, az atomabszorpciós spektrometria bemutatása két összefoglaló jellegű fejezetben. Először az atomabszorpciós mérés elvi alapjait és a fontosabb atomabszorpciós módszereket (FAAS, GFAAS, HG-AAS, CV-AAS) tekintem át. Ezután a GFAAS fejlődésének történetét mutatom be a fellépő spektrális és nem-spektrális zavaróhatások elleni küzdelem tükrében. A fejezet végén kitérek az elektrotermikus mintabevitel más analitikai technikákkal (ICP-OES, ICP-MS, FAAS) kapcsolt alkalmazásaira. Ezt követi a közvetlen szilárdmintás GFAAS irodalma, melyben részletesen kifejtem a módszer sajátosságait, valamint az irodalomban található kalibrációs módszereket is áttekintem. A következő irodalmi fejezetben bemutatom a lehetséges megoldásokat a grafitkemencében fellépő memóriahatás csökkentésére, majd részletesen foglalkozom a halogénezéses módszerekkel. Az utolsó irodalmi fejezetben összefoglalom, hogyan viselkednek a vizsgált meghatározandó elemek és kristálmátrixok (Fe, Mn, Er, Nd,  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ) a grafitkemencében. Az irodalmi részben rendre kitérek a korszerű HR-CS-GFAAS-ra is.

Dolgozatom kísérleti része a kísérleti körülmények (kristálynövesztés, mintaelőkészítés, spektrométer, stb.) ismertetésével kezdődik, ezt követi az eredmények értékelésére alkalmazott számítási, kalibrációs és statisztikai módszerek leírása. Ezután következnek a Fe és a Mn  $\text{LiNbO}_3$ -ból végzett, szilárdmintás GFAAS meghatározásával kapcsolatos eredményeink és az azokból levont következtetések. A következő fejezet az Er és Nd GFAAS meghatározásakor tapasztalható memóriahatás csökkentésére kidolgozott halogénezéses módszerrel foglalkozik. A kísérleti rész végén röviden kitérek a kidolgozott analitikai módszerek alkalmazási lehetőségeire. Az értekezés doktori munkám eredményeinek összefoglalásával zárul, tézisek formájában.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. A vizsgált optikai egykristályok

A  $\text{LiNbO}_3$  és a  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  szervesetlen oxidkristály. A  $\text{LiNbO}_3$  a tágabb értelemben vett perovszkit-típusú  $\text{ABO}_3$  kettős oxidok családjába sorolható [1], a  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  Abm2 típusú ortorombos szerkezetben kristályosodik [2].

$\text{LiNbO}_3$ -ot először 1965-ben növesztettek, Czochralski módszerrel [3]. Így kongruens kristályok állíthatók elő, vagyis az olvadék és a növesztett kristály összetétele megegyezik. A kristály összetétele azonban nem felel meg az ideális  $\text{LiNbO}_3$  összegképletnek, hanem a kationok aránya  $\text{Li/Nb} \approx 0,946$ . Sztöchiometrikus  $\text{LiNbO}_3$ -ot először 1997-ben növesztettek [4] osztályunk kutatói,  $\text{K}_2\text{O}$  tartalmú olvadékból. Ebben a kristályban a kationok aránya  $\text{Li/Nb} \approx 1,0$ . A sztöchiometrikus  $\text{LiNbO}_3$  kristályok kevesebb rácshibát tartalmaznak, mint a kongruensek, ezért fizikai és optikai tulajdonságaik kedvezőbbek.

Szobahőmérsékleten a  $\text{LiNbO}_3$  ferroelektromos és piezoelektromos viselkedést mutat [1]. Ezenkívül a kristály nemlineáris optikai tulajdonságai is kitűnőek. Alkalmas második felharmonikus keltésére, fotorefraktív sajátságának köszönhetően pedig a kristályba térhologramokat lehet rögzíteni, vagyis holografikus memóriaként használható. Hologram beírásakor lézernyaláb segítségével interferenciarrácsot vetítenek a kristályra. Ekkor a fényérzékeny töltéshordozók átrendeződnek, ez elektromos teret indukál a kristályban és törésmutató-változás jön létre. Kiolvasáskor a létrehozott törésmutató-rácsot lézernyalábbal világítják meg és interferencia révén visszakapják a beíró nyaláb képét. A kiolvasáshoz használt lézernyaláb azonban az elektronok gerjesztése miatt törölheti a hologramot. Azért, hogy ezt megelőzzék és stabil képet hozzanak létre, egy termikus hologramrögzítési lépésre van szükség. Ennek során felmelegítik a kristályt  $100-140^\circ\text{C}$ -ra. Ezen a hőmérsékleten nagyságrendekkel megnő bizonyos szennyező ionok mozgékonyasága. Ezek olyan eloszlást hoznak létre, amely kompenzálja az elektronok által kialakított elektromos teret. Ennek következtében a hologram eltűnik. A kristályt szobahőmérsékletre visszahűtve az ionok mozgékonyasága lecsökken, így azok az új helyükön maradnak. Ezután homogén fénnel világítják meg a kristályt, aminek a hatására a fényérzékeny töltéshordozók eloszlása homogénné válik és megszűnik az elektromos terük. A szennyező ionok

ellentere azonban megmarad és újra létrehozza a hologramot, ami már nem törlődik kiolvasáskor. A hologram élettartamát az ionok mozgékonyága határozza meg, így az szobahőmérsékleten akár évekig megmaradhat.

A  $\text{LiNbO}_3$  nemlineáris optikai tulajdonságai adalékolással befolyásolhatók. A fotorefraktív tulajdonságokat javítják bizonyos átmenetifémek, pl. Fe, Mn, Cu, Ni és a ritkaföldfémek közül a Pr és Tb [5]. Más adalékok, pl. Mg, Zn, Sc, In, Hf és Zr növelik a kristály lézersérülésekkel szembeni ellenállóképességét. A ritkaföldfémek többsége a lézerhatást, illetve a frekvencia-kétszerezést segíti elő.

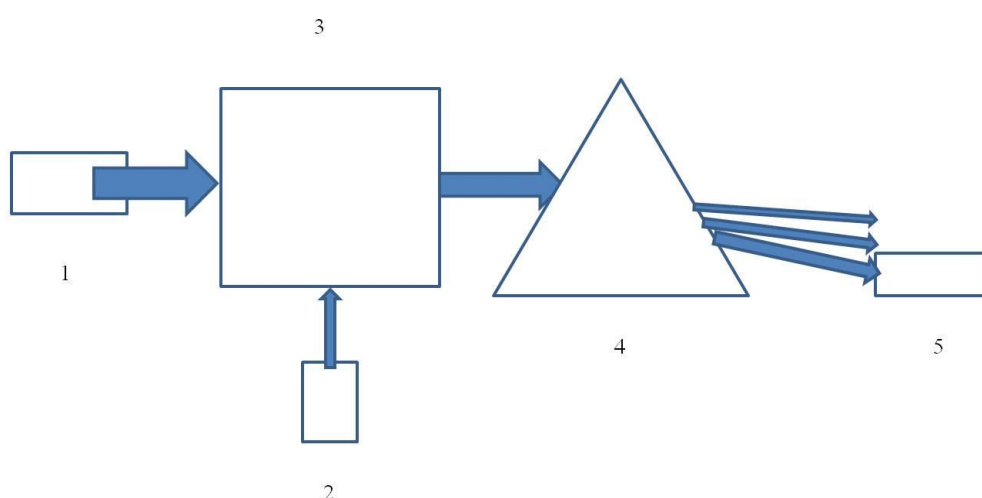
Optikai minőségű  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  egykristályt osztályunkon növesztettek először 1990-ben, Czochralski módszerrel [2]. A kristály összetétele jól közelíti az ideális  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  összegképletet, ha a növesztésnél a kiindulási  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TeO}_2$  keverék molaránya 0,925/1,05. Más összetételű kiindulási keverékekből jelentősen rosszabb minőségű kristályok növeszthetők.

A  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  piezoelektromos, 400-7000 nm között optikailag áteresztő és nemlineáris optikai tulajdonságokat mutat. Fotorefraktivitása miatt holografikus memóriaként használható [6,7]. A kristályba hosszú élettartamú fotorefraktív jel írható, mely a beírás után 6 évvel még mindig kiolvasható volt. A  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  egyedi tulajdonsága, hogy a hosszú élettartamú fotorefraktív jelek beírásához nincs szükség külön hologramrögzítési lépésre.

Adalékoláskor a kristályba sokkal nagyobb mértékben épül be a Cr, V és Mo, mint a Fe, Ni és Cu [6]. A Fe és a Cr javítja a fotorefraktív tulajdonságokat, ezen felül a Cr fotokrómhatású [8]. A Ni növeli a kristályok lézerrel szembeni érzékenységét [6]. Ritkaföldfémek adalékolásával kialakítható a lézerhatás, illetve a frekvencia-kétszerezés [9-14].

## 2.2. Az atomabszorpció alapjai: a mérés elve, fényforrások, főbb atomizációs és mintabeviteli módok, felhasználás

Az atomabszorpciós spektrometriában a mintából valamilyen módon a meghatározandó elem szabad atomjait állítjuk elő, majd ezt az atomfelhőt fénnel sugározzuk be [15-18]. A meghatározandó elem atomjai a besugárzó fény egy részét elnyelik, így az elemzés során a fény intenzitásának csökkenését mérjük, melyből kiszámítjuk az abszorbanciát. Az atomabszorpciós spektrometriában alkalmazott kísérleti elrendezés vázlata a 2.1. ábrán látható.



2.1. ábra Az atomabszorpciós spektrometriában alkalmazott kísérleti elrendezés; 1: fényforrás, 2: mintabeviteli egység, 3: atomforrás, 4: monokromátor (polikromátor), 5: detektor.

A mintát a mintabeviteli egység juttatja az atomforrásba, ahol a meghatározandó elem szabad atomjait létrehozzuk és besugározzuk. Az atomforráson áthaladó fénynyalábból a monokromátor választja ki és juttatja a detektorba a megfelelő hullámhosszúságú, illetve a megfelelő hullámhossztartományba eső összetevőt. A monokromátor felbontó eleme lehet prizma, vagy a korszerű spektrométerekben optikai rács. A belépőréseken keresztül a fény a felbontó elemre vetül, amely mozgatható. A felbontó elem mozgásával állítható be, hogy az milyen hullámhosszúságú fényt vetít a kilépőrés mögötti detektorra. A polikromátor abban különbözik a monokromátortól, hogy több kilépőrés alkalmazásával különböző hullámhosszakat külön detektorokkal észlelünk. A felbontó elem többnyire nem mozgatható, csak a kilépőrések elhelyezkedése által meghatározott

hullámhosszakon lehetséges az elemzés. Egy másik, korszerűbb elrendezésben a felbontó elem be- és kilépőrések alkalmazása nélkül a teljes színeképet egy síkban elhelyezkedő detektorsorra vetíti, amelynek elemeiben a színekép tárolódik.

Az atomabszorpciós mérés során a meghatározandó elem alapállapotú, szabad atomjait fénnel sugározzuk be [15-18]. Ez lehet meghatározott hullámhosszúságú monokromatikus, vagy nagy és egyenletes intenzitású, folytonos színeképű fény. A besugárzás hatására az alapállapotú atomok gerjesztődnek, miközben a besugárzó fény egy részét elnyelik. Az elnyelés mértéke, vagyis az intenzitáscsökkenés függ a fényútban lévő, alapállapotú atomok koncentrációjától, ezért ez a koncentráció az intenzitáscsökkenés mérése alapján meghatározható. A gyakorlatban az intenzitáscsökkenésből kiszámítják az abszorbanciát:

$$A = -\lg(I/I_0), \quad (2.21)$$

ahol  $A$  az abszorbancia,  $I_0$  a kezdeti,  $I$  pedig az elnyelés után mért, csökkent intenzitás. A Lambert-Beer törvény szerint az abszorbancia és a koncentráció között lineáris az összefüggés:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (2.22)$$

ahol  $\varepsilon$  a vizsgált elemre és a gerjesztési átmenetnek megfelelő  $\lambda$  hullámhosszra adott hőmérsékleten és nyomáson jellemző abszorpciós együttható,  $c$  a vizsgált elem koncentrációja,  $l$  pedig az abszorpciós úthossz. Az  $\varepsilon(\lambda)$  vonalprofilt az ütközési és a Doppler-kiszéledés határozza meg. A (2.22.) összefüggésben szereplő, a teljes vonalprofilra (vagy annak egy részére) jellemző  $\varepsilon$  abszorpciós együttható a vonalprofil (megfelelő tartományának) hullámhossz szerinti integrálásával számítható ki:

$$\varepsilon = \int \varepsilon(\lambda) d\lambda. \quad (2.23)$$

A Lambert-Beer törvény azonban csak bizonyos feltételek teljesülése esetén érvényes:

- Minden, a sugárzást abszorbeáló speciesznek ugyanazzal az abszorpciós hatáskeresztmetszettel kell rendelkeznie a megfigyelt sugárzásra vonatkozóan.
- A sugárzást abszorbeáló specieszek koncentrációjának kicsinek kell lennie, hogy ne lépjen fel rezonancia-kiszéledés, amely csökkenti az abszorpciós hatáskeresztmetszetet.
- A sugárzás intenzitását csökkentő, az abszorpciótól eltérő jelenségek, pl. a fényszóródás mértékének elhanyagolhatónak kell lennie.

- Az abszorbeáló specieszeknek homogénen kell eloszlanuk az abszorpciós térfogatban.
- Minden fotonnak ugyanakkora valószínűséggel kell ütköznie az abszorbeáló specieszekkel.

Mindezek a feltételek azonban a gyakorlatban nem valósulnak meg maradéktalanul. Ennek következtében a koncentráció és az abszorbancia közti összefüggés eltérhet a lineáristól. Ez nagy abszorbanciaértékeknél válik jelentőssé, kis abszorbanciáknál használható a (2.22) összefüggés. Az a koncentrációtartomány, ahol a mért analitikai jel és a koncentráció összefüggése lineáris, a mérés dinamikus tartománya. Ez az atomabszorpció esetében igen szűk tartomány, általában mindössze 1,5-2 nagyságrendnyi.

Az atomabszorpciós spektrometriában a mérést a meghatározandó elem valamelyik gerjesztési átmenetéhez tartozó hullámhosszon végezzük, ez az elemzővonal. Az elemzés során spektrális és nem-spektrális zavaróhatások is felléphetnek. Spektrális zavaróhatás akkor jelentkezik, ha az elemzővonalon a meghatározandó elemen kívül más, a mintában jelenlévő speciesz is elnyeli a fényt. Ez a háttérabszorpció. Ezenkívül spektrális zavarást okozhat bármilyen, az elemzővonalon mért abszorpciót befolyásoló egyéb jelenség, pl. emisszió vagy fényszóródás. A nem-spektrális zavaróhatások az atomforrásban keletkező alapállapotú, szabad atomok számát befolyásolják.

Vonalas színekű fényforrás alkalmazása esetén (LS-AAS) a mintát közel monokromatikus fénnel világítjuk meg, amelynek hullámhossza megfelel a meghatározandó elem alapállapotú, szabad atomja valamelyik gerjesztési átmenetének. Ezt vájtkatódlámpák (HCL) és elektródnélküli kisülési lámpák (EDL) alkalmazásával valósítják meg. Ezek közös jellemzője, hogy tartalmazzák a vizsgálni kívánt elemet, amelynek atomjai a működés során szabaddá válnak, gerjesztődnek és atomvonalait emittálják. Ez nagy szelektivitást és érzékenységet biztosít az atomabszorpciós méréseknek, ugyanakkor egyszerre csak egy elem meghatározását teszi lehetővé. Bizonyos készülék konstrukciók egyszerre több lámpa alkalmazásával képesek több elem egyidejű meghatározására is, azonban ezekkel a spektrométerekkel is legfeljebb 4-6 elem határozható meg egyidejűleg.

Atomabszorpciós mérés végezhető úgy is, hogy folytonos színekű fényforrással világítjuk meg a mintát, majd monokromátorral választjuk ki a megfelelő színekvonalat. A Lambert-Beer törvény érvényességéhez azonban pm nagyságrendű spektrális felbontás szükséges. Ahhoz, hogy ekkora felbontásnál az intenzitás megfelelő legyen, nagy intenzitású fényforrásra, a teljes vonalprofil detektálásához pedig sokcsatornás CCD detektorra van szükség. A fényforrás extrém nagy intenzitású, pontszerű xenon ívkisülési lámpa, a fény megfelelő felbontását pedig kettős, prizmat és fűrészfog-rácsot is tartalmazó monokromátor végzi. Mindezek technikai megvalósítása a 2000-es



évek elejére sikerült, így korábban kizárólag vonalas színekű fényforrásokkal működő atomabszorpciós spektrométereket lehetett a kereskedelemben kapni. A nagyfelbontású, folytonos fényforrású atomabszorpció (HR-CS-AAS) szekvenciális sokelemes technika és a diódasoros detektálásnak köszönhetően az analitikai vonal közvetlen környezete is látható a mérés során. Ez lehetővé teszi a spektrális zavaróhatások hatékony kiküszöbölését és a módszerfejlesztést is nagymértékben megkönnyíti. Terjedésének azonban gátat szabhat a spektrométerek magas ára, mert az LS-AAS egyik nagy előnye viszonylagos olcsósága.

A (2.22) összefüggés, a Lambert-Beer törvény érvényességének alapvető feltétele, hogy az elemzővonal hullámhosszán kizárólag a meghatározandó elem nyeljen el fényt, a minta más összetevői ne. Az utóbbiakból származó elnyelés a spektrális zavarás, ami háttérabszorpció formájában jelenik meg méréseink során. A fellépő spektrális zavaróhatások nagy része kiküszöbölhető háttérkorrekciós eljárások alkalmazásával. A LS-AAS technikában a két legelterjedtebb módszer a folytonos színekű háttérkorrektor-lámpák alkalmazása és a Zeeman-effektuson alapuló háttérkorrekció. Ezek működésének lényege, hogy különböző elvek alapján képesek mérni a háttérből származó, nem-specifikus abszorpciót, ezt a minta teljes abszorpciójából kivonva megkapható a meghatározandó elem specifikus abszorpciója.

A folytonos színekű fényforrással végzett háttérkorrekció azon a feltételezésen alapul, hogy a háttérabszorpció egy folytonos, széles színekűsáv, amely a kiválasztott spektrális ablakon belül nem változik. A spektrális ablak nagysága nm nagyságrendű, ezen belül a meghatározandó elem specifikus abszorpciója néhány pm hullámhossz-tartományban lép fel. A vonalas színekű fényforrás sugárzását a meghatározandó elem és a háttér is elnyeli, ez a minta teljes abszorpciója. A folytonos színekű fényforrás sugárzását jó közelítéssel a háttér nyeli el, a meghatározandó elem elnyelése elhanyagolható, ezért így mérhető a háttérabszorpció. A kétféle fényforrással mért abszorpciók különbsége adja a meghatározandó elem specifikus abszorpcióját. Az UV színekűtartományban általában deutériumlámpát, a láthatóban wolfram-halogenid lámpát szokás folytonos színekű háttérkorrektorként alkalmazni.

Mágneses térben az atomok energiaszintjei felhasadnak, ez a Zeeman-effektus. A felhasadás mértékét a mágneses tér erőssége határozza meg, a létrejövő új energiaszintek száma pedig a teljes impulzusmomentum operátorhoz tartozó J kvantumszám értékétől függ:

$$\Delta E = M_j \cdot g \cdot \beta \cdot H, \quad (2.24)$$

$$M_j = -J, -J+1, \dots, J-1, J, \quad (2.25)$$

ahol  $\Delta E$  az új és a régi energiaszint különbsége,  $M_j$  a mágneses kvantumszám,  $H$  a mágneses térerősség,  $g$  és  $\beta$  pedig állandók, a Landé-faktor, illetve a Bohr-magneton. Mivel a mágneses kvantumszám  $2J+1$  féle értéket vehet fel, mindegyik energiaszint (amelyet más-más  $J$  kvantumszám jellemez)  $2J+1$  szintre hasad fel mágneses tér jelenlétében. A létrejövő energiaszintek között a

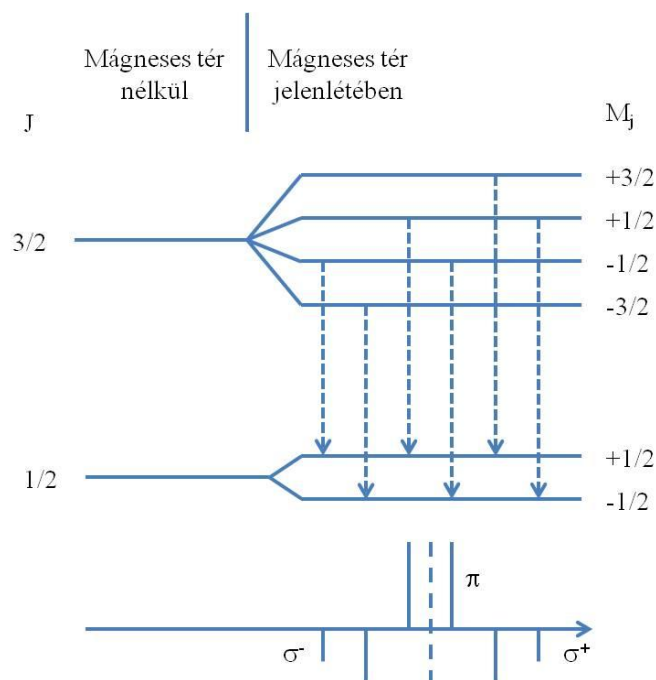
$$\Delta M_j = 0, \pm 1, \quad (2.26)$$

kiválasztási szabály által megengedett elektronátmenetek jöhetnek létre. A  $\Delta M_j = 0$  átmenetek adják a spektrum közepén található  $\pi$ -komponenseket, a  $\Delta M_j = +1$  és  $\Delta M_j = -1$  átmenetek pedig a spektrum szélein található  $\sigma^+$ , illetve  $\sigma^-$  komponenseket. A Zeeman-effektust, az energiaszintek közti megengedett átmeneteket és a spektrumvonalból létrejövő  $\sigma$  és  $\pi$  komponenseket a 2.2. ábra szemlélteti. A gyakorlatban a spektrumvonalak eltolódása 10 pm nagyságrendű. Ha az energiaszintek felhasadásával páros számú  $\pi$ -komponens jön létre, az eredeti elemzővonal teljesen eltűnik a spektrumból, páratlan számú  $\pi$ -komponens létrejötte esetén azonban megmarad.

A Zeeman-effektus háttérkorrekciós célra úgy használható, hogy az atomforrásban vagy a fényforrásban mágneses teret alkalmazunk, amely lehet állandó vagy váltakozó. Állandó mágneses térben a fényútba helyezett forgó polarizátor alkalmazása szükséges. Váltakozó mágneses térben rögzített polarizátort alkalmaznak, ha a mágneses tér iránya merőleges a fénynyalábra, míg ha a mágneses tér és a fénynyaláb egymással párhuzamos, nincs szükség polarizátorra. A mágneses tér és a fény polarizációjának egymáshoz viszonyított iránya határozza meg, hogy a minta teljes elnyelését, vagy pedig a háttér abszorpcióját mérjük. Kikapcsolt mágneses tér, illetve a fénynyalábra merőleges (állandó) mágneses tér esetén a teljes abszorpciót mérjük, vagyis a meghatározandó elem és a háttér együttes abszorpcióját. Bekapcsolt, a fénynyalábbal párhuzamos mágneses térben a  $\pi$ -komponensek eltűnnek a spektrumból. Ha a mágneses tér elegendően nagy, a (2.24.) összefüggés értelmében a  $\sigma$ -komponensek annyira eltávolodnak az eredeti elemzővonalától, hogy azzal az átfedésük elhanyagolhatóvá válik vagy megszűnik. Mindez azt eredményezi, hogy az elemzővonalon a meghatározandó elem atomjai nem képesek elnyelni, így ekkor tisztán a háttér elnyelését mérjük. Váltakozó, de a fénynyalábra merőleges mágneses tér alkalmazásakor a rögzített polarizátor feladata a  $\pi$ -komponensek „eltüntetése” a spektrumból.

A Zeeman-elven alapuló háttérkorrekció alkalmazhatóságának alapvető feltétele, hogy a háttérabszorpció ugyanolyan legyen mágneses térben, mint annak hiányában. A folytonos színekpű fényforrással végzett háttérkorrekcióval összehasonlítva a Zeeman-elven alapuló háttérkorrekció előnye, hogy a meghatározandó elem és a háttér elnyelését is az elemzővonalon mérjük. További

előny, hogy nincs szükség egy második fényforrás alkalmazására, így a mérés kevésbé zajos. A Zeeman-elven alapuló háttérkorrekció nemcsak a kismértékű, folytonos, hanem a szerkezettel rendelkező, nagymértékű háttérabszorpciót is képes kezelni.



2.2. ábra Zeeman-effektus:  $J = 1/2$  és  $J = 3/2$  energiaszintek felhasadása mágneses térben, az energiaszintek közti megengedett átmenetek és a létrejövő spektrum. A  $\sigma$  és a  $\pi$  komponensek egymásra merőlegesek, (ezt az ábrán nem lehetséges érzékelteni,) a szaggatott vonal a mágneses tér nélküli egyetlen átmenetet jelöli a  $J = 1/2$  és  $J = 3/2$  energiaszintek között. A [15] referencia alapján.

HR-CS-AAS spektrométerekben egy kb. 1 nm-es hullámhossz-ablakon belül lehetőség nyílik egyszerre több hullámhossz egyidejű detektálására, ezáltal az elemzővonal és közvetlen környezete, vagyis az elemzővonal és a háttérabszorpció egyidejű megfigyelésére.

A detektálás során a fényintenzitásokat különböző módokon elektromos jelekké alakítják át. A vonalas színeképű elsődleges fényforrásokat alkalmazó készülékek többségében jellemzően fotoelektron-sokszorozót (PMT), a folytonos színeképű fényforrást alkalmazók esetében pedig CCD detektorokat használnak erre a célra.

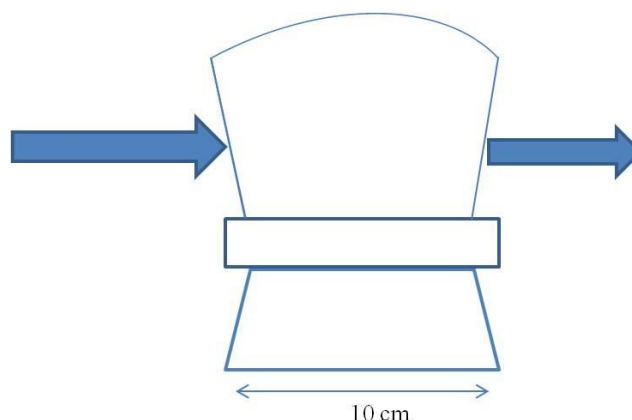
Mindeddig az atomabszorpciós mérési folyamatról, az alapállapotú szabad atomok abszorpciójának meghatározásáról volt szó. Ezeket azonban valahogyan létre kell hozni a mintából és a fényútba kell juttatni a mérés elvégzéséhez. Erre a célra különböző atomizációs technikákat dolgoztak ki, amelyek közül a legfontosabbak a lángatomabszorpciós spektrometria (FAAS), a hideggőzős atomabszorpciós spektrometria (CV-AAS), a hidrid-kifejlesztéses atomabszorpciós spektrometria (HG-AAS) és a grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria (GFAAS).

Az atomemissziós spektroszkópiát már az 1800-as évektől használták, főleg atomszerkezeti vizsgálatokra. A spektrumok tanulmányozása több elem felfedezését eredményezte és az elemek spektrumvonalak alapján történő azonosításában rejlő analitikai lehetőségeket is felismerték. A mérésekhez pneumatikus porlasztót, 1929-től ködkamrás mintabeviteli rendszert és levegő-acetilén lángot használtak, 1916 óta pedig a vájtkatódlámpa is létezik. Ezt a már létező apparátust használta fel Alan Walsh 1953-ban az atomabszorpciós analitikai módszer kidolgozásához [19], felismerve, hogy vonalas színekű fényforrással az atomok fényabszorpciója érzékenyen vizsgálható [20]. Ezt mások is felismerték [21], de az atomabszorpciós analitika, ezen belül is az FAAS technika kifejlesztése Alan Walsh nevéhez fűződik [15-17].

Az FAAS elemzés során a szabad atomokat kémiai lánggal, vagyis termikus úton hozzák létre a mintából. A mintát többnyire ködkamrás porlasztón keresztül juttatják a lángba, ezért a módszer csak oldatminták mérésére alkalmas és viszonylag sok (100 ml) mintát igényel. A szakirodalom ötletes megoldásokat közöl a minta lángba juttatására elektrotermikus módon (ETV-FAAS), amelyek a szilárdmintás méréseket is lehetővé teszik, ezek rutinszerű alkalmazása azonban nem terjedt el [22-24].

A ködkamrás porlasztóból csak bizonyos méret (5  $\mu\text{m}$  átmérő) alatti oldatcseppek jutnak a lángba [15-17]. Itt a cseppek előbb beszáradnak, majd a szárazmaradék olvadás után elpárolog, végül az elpárolgott molekulák szabad atomokra esnek szét. Az elemzési módszer érzékenysége szempontjából fontos, hogy a mintából minél nagyobb hatásokkal keletkezzenek szabad atomok, azt azonban el kell kerülni, hogy ezek a lángban gerjesztődjenek vagy ionizálódjanak. Ezt megfelelő összetételű és hőmérsékletű láng, valamint ionizációs puffert alkalmazásával lehet elérni. A láng hőmérséklete annak összetételétől függ. A már említett acetilén-levegő lángon kívül az acetilén-dinitrogén-oxid lángnak van gyakorlati jelentősége. Utóbbi nagyobb hőmérsékletű, ezért nehezen elpárolgó minták vizsgálatára használják. Az éghető és az égéstápláló gáz arányának változtatásával módosítható a lánghőmérséklet és oxidáló, illetve redukáló lángot állíthatunk elő. Az ionizációs puffert valamilyen kis ionizációs potenciállal rendelkező elem könnyen disszociáló sója (pl. CsCl),

amely a lángba kerülve ionizálódik, megnöveli az elektronkoncentrációt, ezáltal a meghatározandó elem ionizációját visszaszorítja. Mivel a (2.22) egyenlet értelmében az abszorbancia függ az abszorpciós úthosszától, a nagyobb érzékenység érdekében hosszú (5-10 cm) lángokat szokás alkalmazni. Ennek a kísérleti elrendezésnek a vázlatos rajza a 2.3. ábrán látható. A mérés során a minta folyamatos beporlasztása stacionárius jelet eredményez. A lángatomabszorpció alacsony költségű, közepes érzékenységű technika, az ICP-OES-hez (induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria) hasonlóan mg/L nagyságrendű koncentrációk meghatározására alkalmas.



2.3. ábra Tipikus FAAS elrendezés: az abszorpciós úthossz növelése céljából a fénynyaláb 5-10 cm hosszú lángon halad keresztül

Az első elektrotermikus atomizálót 1908-ban építette King, emissziós spektrumok tanulmányozására. Az analitikai alkalmazás az 1950-es években merült fel L'vov kísérletei során, akinek a munkássága megalapozta az elektrotermikus atomizálás atomabszorpciós spektrometriai alkalmazását. L'vov több, különböző elrendezésű elektrotermikus atomizálót épített, ezekben a napjainkban ismert grafitkemence elődjét alkalmazta Ta vagy W fóliával, illetve később pirolitikus grafitréteggel bevonva [25, 26]. Az első megépített grafitkemencével végzett vizsgálatait még 1959-ben publikálta [25]. Ez a kemence az elektrotermikus felfűtés mellett egyenáramú elektromos ívet is használt a minta elpárologtatására. A későbbiekben épített kemencék már tisztán elektrotermikus elven működtek [26]. L'vov az általa kidolgozott apparátussal az addigi legnagyobb érzékenységet érte el az atomabszorpciós mérések során [27], ennek ellenére a módszert alig alkalmazták rutinanalitikai célokra [15]. Az elektrotermikus elpárologtatás széles körű elterjedéséhez Massmann munkájára volt szükség, aki a ma használt elektrotermikus párologtató egységek alaptípusát építette meg [28]. Ezt a kemencét már beépítették kereskedelemben kapható atomabszorpciós

spektrométerekbe, így rutinanalitikai laboratóriumok számára is elérhetővé vált [15]. A mai spektrométerekben a Massmann-féle kemencék módosított változatai találhatók.

Az elektrotermikus atomizálás során a mintát a fényútban lévő, valamilyen vezető anyagból készült (grafit, W, Ta) mintatartóba (kemence, kehely, rúd, fűtőszál) helyezzük, majd a mintatartón áramot vezetünk keresztül [15-17]. Az elektromos áram hőhatása felhevíti a mintatartót, ennek hatására a minta elpárolog és atomizálódik. Az atomabszorpciós gyakorlatban a grafitkemencék alkalmazása terjedt el, ezt a technika egyik elnevezése, a GFAAS is mutatja. Ezen kívül egy jóval általánosabb, IUPAC által elfogadott elnevezés, az ETAAS (elektrotermikus atomabszorpciós spektrometria) is használatos. A grafitkemencébe 5-100  $\mu\text{L}$  minta pipetázható be, tehát jóval kevesebb minta elegendő a GFAAS méréshez, mint az FAAS-hoz. Grafitplatform segítségével szilárd minta is bemérhető a grafitkemencébe, de különböző problémák miatt a szilárdmintás GFAAS nem vált gyakorlattá. A GFAAS alapvetően oldatos módszer.

A mintabevitel után a grafitkemencét egy előzetesen kidolgozott hevítési program szerint fűtik fel, melynek 4 fő szakasza van: szárítás, előkezelés, atomizáció és tisztítás. A szárítási lépés célja az oldószer elpárologtatása, vizes oldatok esetében általában 100-150 °C közötti hőmérsékleten. A jó reprodukálhatóság miatt fontos, hogy a folyadékcsepp ne fröcsköljön szét, hanem a becseppentés helyén párlódjon be, ezért kis felfűtési sebességet szokás alkalmazni. Az előkezelést hívják hamvasztásnak, pirolízisnek is. Célja a mátrix szelektív elpárologtatása úgy, hogy a meghatározandó elemre ne következzen be veszteség. A mátrix szelektív kipárologtatása hatékonyan csökkenti a fellépő zavaróhatásokat. Előfordul, hogy a mátrix és a meghatározandó elem hasonló hőmérsékleteken párolog, így hőkezeléssel nem választhatóak el szelektíven. Ilyen esetekben kémiai módosítókat alkalmaznak, amelyek a mátrixszal, illetve a meghatározandó elemmel reagálva a mátrixot illékonyá teszik, illetve a meghatározandó elemet termikusan stabilizálják. A képződött vegyületek hőkezeléssel szelektíven elválaszthatóak. A harmadik lépés az atomizáció, ekkor a meghatározandó elem elpárolog, majd atomizálódik. A meghatározandó elem többnyire molekuláris formában (pl. oxid, halogenid, karbid) párolog el a grafitfelszínről, majd a kemence gázterében az elpárolgott molekulák disszociálnak. Előfordul, hogy a molekulák disszociációja a grafitfelszínen megy végbe, majd a meghatározandó elem atomos formában párolog el, de ez ritka. A GFAAS-ban alkalmazott hőmérsékleteken a gázterben jelenlévő atomok ionizációja és gerjesztődése elhanyagolható, gyakorlatilag alapállapotú, szabad atomok jönnek létre. Az atomizációs lépésben történik maga az atomabszorpciós mérés. A mérés akkor a legérzékenyebb, ha az atomok pillanatszerűen keletkeznek, ezért ezt a lépést rendkívül nagy felfűtési sebesség jellemzi. Végül a tisztítási lépés a kemencében maradt mintaösszetevők eltávolítására szolgál.

Az előkezelési és az atomizációs lépések során alkalmazható optimális hőmérsékletek a mátrixtól és a meghatározandó elemtől függenek és mérés előtt meghatározhatók a Welz-féle előkezelési és atomizációs görbék felvételével. Ekkor az atomizációs hőmérsékletet az optimális értéken tartva a pirolízishőmérsékletet változtatjuk, illetve a pirolízishőmérsékletet az optimális értéken tartva az atomizációs hőmérsékletet változtatjuk. Az előkezelési, illetve az atomizációs hőmérséklet függvényében ábrázoljuk a mért integrált abszorbanciákat. Az optimális előkezelési hőmérséklet a legnagyobb hőmérséklet, amelynél még nem következik be jelesökkenés, az optimális atomizációs hőmérséklet pedig a legkisebb hőmérséklet, amelyen az abszorbanciajel már elérte a maximumát. Az atomizációs görbéből lehet meghatározni a megjelenési hőmérsékletet, amely az a legkisebb atomizációs hőmérséklet, amelyen a vizsgált elem abszorbanciája már éppen megkülönböztethető a háttérabszorbanciától.

Az előkezelési lépés időtartama általában 20-50 s, az atomizációé 3-7 s. A tisztítási lépés során általában nagy hőmérsékletre hevítik a grafitkemencét 2-5 másodpercig. A grafitkemence legfeljebb 2700 °C-ra fűthető fel úgy, hogy az elemzés szempontjából fontos pirolitikus grafitbevonat ne szenvedjen lényeges sérülést (azaz a mérések reprodukálhatóak maradjanak). Felfűtéskor a grafitcső védelmére inert atmoszféra alkalmazása szükséges, hogy meggátoljuk a pirolitikus grafit levegőn bekövetkező oxidációját. Ezért a grafitcsőben és a grafitcső körül inert gázt szokás áramoltatni (külső és belső gázáram). Ez a leggyakrabban nagy tisztaságú Ar. A pirolízis lépés során néha oxigéntartalmú gázt vezetnek a kemencébe, pl. szerves mátrixok tökéletesebb roncsolása céljából; ez 800 °C alatt nem károsítja a grafitcsövet. Redukáló atmoszféra létrehozására alkalmaznak Ar/H<sub>2</sub> gázkeveréket. Az alkalmazott gáz feladata nemcsak a grafitkemence felületének védelme, hanem a vízgőz, az elpárolgott mátrix vagy a mérés után a kemencében maradt anyagok kiöblítése is a különböző lépésekben. Az atomizáció során azonban a gázáramlást megállítják, vagy minimálisra csökkentik, hogy a meghatározandó elem atomjait a gáz ne öblítse ki a fényútból, így azok tartózkodási ideje a megfigyelőforrásban a lehető legnagyobb legyen.

Szemben a lángatomabszorpcióval, GFAAS mérés során a mintabevitel nem folyamatos, hanem szakaszos. A meghatározandó elem atomjai a fényútban megközelítőleg pillanatszerűen keletkeznek, majd folyamatosan kidiffundálnak a grafitkemencéből. Ez gyors felfutású és exponenciális lefutású tranziens jelet („csúcs”, atomizációs tranziens) eredményez. A kis kemencetérfogatnak és a pillanatszerű elpárolgásnak köszönhetően az abszorpciós térfogatban 3 nagyságrenddel nagyobb atomkoncentráció alakul ki, mint a lángatomabszorpciós méréseknél, emellett az atomok tartózkodási ideje a fényútban egy-két nagyságrenddel hosszabb. A GFAAS ezért nagy érzékenységgű technika, ami µg/L nagyságrendű koncentrációk meghatározására alkalmas. Az

ICP-MS-hez (induktív csatolású plazma tömegspektrometria) hasonlóan nyomanalitikai módszer, azonban lényegesen kisebb működtetési költségekkel bír.

A hidridképző elemek atomabszorpciós meghatározására dolgozta ki Holak a hidrid-kifejlesztéses mintabeviteli technikát [29]. A HG-AAS lényege, hogy a mintából redukálószerrel ( $\text{NaBH}_4$  vagy  $\text{SnCl}_2$ ) a meghatározandó elem hidridjét állítják elő, amit lánggal vagy elektromosan felfűtött kvarccsőbe vezetnek [15-17]. Itt a hidrid a hő hatására elbomlik, miközben a meghatározandó elem atomjai keletkeznek. A fűtött kvarccsőben valósul meg az atomabszorpciós mérés. Hasonló módon működik a Hg meghatározására alkalmazott hideggőzös eljárás, a CV-AAS. Nevét onnan kapta, hogy a mérés során a kvarcküvétát nem kell fűteni, mivel a redukció hatására a higany elemi állapotban keletkezik, illékonyága miatt pedig a kvarccsőben atomos gázok formájában van jelen. Mindkét módszerre jellemző, hogy a mintában lévő meghatározandó elem közel 100%-a átalakul és a kvarccsőbe jut, ezért érzékenyséjük összemérhető a GFAAS-sal. E két módszer alkalmazhatósága azonban a hidridképző elemekre és a higanyra korlátozódik.

Az atomabszorpciós spektrometriában a mintabevitel általában oldatosan történik. Szilárd minta elemzésére az elterjedt mintabeviteli módszerek közül csak az elektrotermikus párologtatás kínál lehetőséget. Szilárd minták elemzéséhez kétféle mintabeviteli módszer ismert: szuszpenzió készítése (slurry sampling) és a szilárd minta közvetlen bemérése (direct solid sampling) az elektrotermikus párologtatóba. A szuszpenziókészítés előnye, hogy a szuszpenziót ugyanúgy lehet bemérni, mint egy oldatmintát, így megmarad az oldatos módszerek nagy előnye, az egyszerű és reprodukálható automata mikropipettás mintabevitel, valamint a lehetőség az egyszerű vizes oldatokkal végzett kalibrációra. A módszer komoly nehézsége azonban a homogén szuszpenzió elkészítése és fenntartása a bemérés pillanatáig. A szuszpenziók ugyanis hajlamosak ülepedni és aggregálódni, ami hibás beméréshez vezethet [30]. Ezenkívül nem minden szilárd mintából készíthető szuszpenzió [15]. Ezért és a HR-CS-GFAAS (nagyfelbontású, folytonos színeképű fényforrást alkalmazó GFAAS) megjelenésének köszönhetően egyre nagyobb teret nyer a szilárd minta közvetlen bemérése [31]. A szuszpenziókészítéshez képest előnye, hogy nagyobb a bemérhető minta mennyisége, így a mérés érzékenysége is, valamint, hogy a szuszpenzió elkészítésével nem kell foglalkozni, ez egyúttal a minta elszennyeződésének a veszélyét is csökkenti [15]. A bemérés azonban jóval nehezebb, mint oldatminták esetében és mivel tömegmérésen alapul, a reprodukálhatósága is rosszabb, hiszen kétszer pontosan ugyanazt a tömeget bemérni szinte lehetetlen. Mindez megnehezíti a mérés kivitelezését és kalibrációs problémákat is felvet. Munkám során oldatos és közvetlen szilárdmintás GFAAS méréseket végeztem, ezért a továbbiakban a szuszpenziós technikával nem foglalkozom. A szilárdmintás GFAAS a 2.4. alfejezet témája.



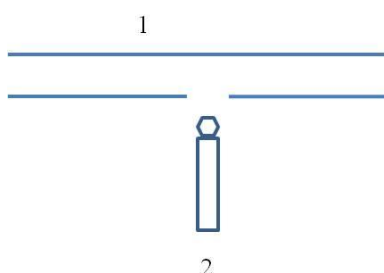
Az elektrotermikus elpárologtatást (ETV) az ICP-OES, ICP-MS és az FAAS technikákban is alkalmazzák mintabevitelre. Általában módosított grafitkemencéből kialakított párologtató egységeket alkalmaznak, aminek nagy előnye, hogy az ETV-ICP-OES, ETV-ICP-MS és ETV-FAAS technikákban a GFAAS kapcsolódó eredményeit is hasznosítani tudják [32].

A többi elemanalitikai módszerrel összevetve [15-18], az atomabszorpciós technikák érzékenysége és költségei versenyképesek, a szűk dinamikus tartomány és az egyelemesség okozta lassúság azonban komoly hátrányt jelent a rutinanalitikai alkalmazás során. A nagyfelbontású, folytonos fényforrást alkalmazó atomabszorpciós módszerek terjedése megoldást jelenthet az említett hátrányok kiküszöbölésére.

Az atomabszorpciós spektrometria környezeti, geológiai, klinikai, ipari, törvényszéki és élelmiszerminták vizsgálatára is felhasználható, a periódusos rendszer mintegy hetven elemének meghatározására alkalmas.

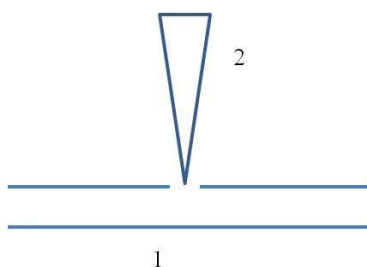
### 2.3. A GFAAS fejlődése: a kezdetektől a szilárdmintás, sokelemes analízisig

A L'vov-féle grafitkemencében [26] a mintabeviteli nyílás alul helyezkedett el, ahova egy grafitelektród volt felhelyezhető, tetején a mintával. Az elrendezés vázlata a 2.4. ábrán látható. A grafitkemencét és az elektródot külön áramkör fűtötte, így lehetséges volt a mintát egy már előre felhevített kemencébe bevinni és elpárologtatni.



2.4. ábra Mintabevitel a L'vov-féle grafitkemencébe; 1: grafitkemence, 2: grafitelektród, tetején a mintával.

A Massmann-kemencében [28] a mintabeviteli nyílás a kemence tetején található, ezen keresztül lehet a folyadékmintát a kemencébe pipetázni. Az elrendezés vázlata a 2.5. ábrán látható.



2.5. ábra Mintabevitel a Massmann-féle grafitkemencébe; 1: grafitkemence, 2: pipetta.

Egy elektromos tápegység az ellenállásként az áramkörébe kapcsolt grafitkemencét kis feszültséggel és nagy árammal elektrotermikusan fűti fel, a minta elpárologtatása a kemence faláról történik. Az előre felhevített kemencébe történő közvetlen mintabevitel így nem valósítható meg, de a könnyebb kezelhetőség, a gyors, automatizálható és reprodukálható mintabemérés lehetősége miatt a

grafitkemencének ezt a változatát építették be az első, a kereskedelembe kapható GFAAS berendezésbe [15], így ez terjedt el rutinanalitikai alkalmazásra.

A GFAAS kiváló kimutatási képessége azonban nagymértékű nem-spektrális zavaróhatásokkal, mátrixhatással párosult [33]. A problémák fő okozója az volt, hogy a kemence felfűtésével egyidejűleg a meghatározandó elem elpárolgott, a kemence gáztere azonban még nem vette át a kemencefal hőmérsékletét. Így a minta a szükségesnél hidegebb, nem egyenletes hőmérséklet-eloszlású, időben változó hőmérsékletű térbe jutott, ez az elpárolgás utáni lehűlés pedig visszaszorította a szabad atomok képződését az elpárolgott részecskékből, elősegítve a nem-spektrális zavaróhatások megjelenését [34]. E probléma megoldására javasolta L'vov a később róla elnevezett grafitplatform használatát [34]. A platform első változata egy sík grafitlap, amely a kemencébe helyezve csak igen kis felületen érintkezik a kemence falával. A platform felfűtése ezért nagyrészt a kemencefal sugárzásával, a gáztéren keresztüli hőfelvétellel valósul meg. Ennek az a következménye, hogy a platform a kemencefalnál később éri el a szükséges hőmérsékletet, ami a minta elpárolgását késlelteti. A grafitkemence gáztere így át tudja venni a fal hőmérsékletét, mire a minta elpárolog. Ezzel gyakorlatilag az valósul meg, ami a L'vov-féle kemencében még megvolt, a Massmann-félében pedig már nem: a minta elpárologatása egy előre felhevített, állandó hőmérsékletű kemencébe. Az elpárologatott minta megfelelően nagy és állandósult hőmérsékletű gáztérbe jutva gyakorlatilag teljes mértékben atomizálódik a vizsgált elemek többségénél [35], így a nem-spektrális zavaróhatások nagymértékben visszaszorulnak.

L'vov eredményeire [34] alapozva Slavin kidolgozta az STPF (stabilizált hőmérsékletű platform kemence) koncepciót [36], ami bizonyos, a spektrális és nem-spektrális zavaróhatások kiküszöbölésére, csökkentésére kifejlesztett technikák, eljárások együttes alkalmazását jelenti. Ezek összessége egy közel zavaróhatás-mentes analitikai rendszert alkot, amely a lehető legjobban megközelíti az ideális, izoterm grafitkemencét az atomizáció során. A rendszer érzékenysége, teljesítménye egy meghatározandó elemre kifejezhető a karakterisztikus tömeggel ( $m_0$ ). A karakterisztikus tömeg a meghatározandó elemnek az a pikogrammban kifejezett tömege, amely 0,0044 csúcs-, vagy 0,0044 s integrált abszorbanciajelet ad [15]. Az STPF koncepciónak megfelelő GFAAS rendszerekben egy meghatározandó elem karakterisztikus tömege állandó, majdnem minden mintából közel azonos az egyszerű vizes oldatok vizsgálatával kapott eredményekkel [36]. A karakterisztikus tömeg időben is állandó, ez módot ad minőségbiztosítási célú felhasználására, vagyis a karakterisztikus tömeg rendszeres meghatározásával ellenőrizhető, hogy a műszer megfelelően van-e beállítva, a hibák (pl. kemencében maradt minta, elhasználódott grafitcső, rossz optikai beállítás) kiszűrhetők [37].

Az STPF koncepció alapvető elemei: a L'vov-platform, a pirolitikus grafitral bevont grafitcsövek, a nagy (1500-2000 °C/s) kemence felfűtési sebesség alkalmazása, a gázáramlás megállítása az atomizációs lépésben, a kémiai módosítás, hatékony (pl. Zeeman-elven működő) háttérkorrekció, gyors elektronika alkalmazása a spektrométerekben és az integrált abszorbancia alapján végzett kiértékelés [36].

A pirolitikus grafit bevonat megelőzi a fématomoknak a grafitcső falába történő diffúzióját, ami bevonat nélküli grafitcsövekben jelentős [15]. A nagy felfűtési sebesség alkalmazása az atomizáció során felerősíti a grafitplatformnak a minta elpárolgását késleltető hatását. Természetesen ahhoz, hogy a gáztér fel tudjon melegedni a fal hőmérsékletére és az izoterm atomizáció megvalósulhasson, az atomizációs lépésben a belső gáz áramlását le kell állítani. Ez az érzékenységet is növeli, hiszen így a keletkezett atomokat a gáz nem öblíti ki a fényútból. Csak diffúzió útján jutnak ki a kemencéből, így a lehető legnagyobb a tartózkodási idejük a fényútban [38].

Az előkezelési lépés hatékonyságának növelésére alakult ki a kémiai módosítás, más néven mátrixmódosítás koncepciója [39]. A kémiai módosítók adagolásának célja a minta átalakítása úgy, hogy a mátrix és a meghatározandó elem illékonyasága közti különbség növekedjen. A minták sokféleségéből adódóan a mátrixmódosítóként alkalmazott vegyületek köre is rendkívül széles [15]. Kiválasztásuk empirikus úton történt, mert nem léteztek erre vonatkozó szabályok. Különböző elemzési feladatokhoz más és más adalékok és mérési körülmények bizonyultak megfelelőnek. Ez a sokelemes analízis megvalósítását sem segítette elő, amely során célszerű ugyanazzal a módosítóval az összes meghatározandó elemet a mátrixtól könnyen elválaszthatóvá tenni ugyanazon körülmények között. Áttörést a kémiai módosításban a  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$  keverékmódosító hozott, amelyet széleskörű alkalmazhatósága miatt „univerzális” módosítónak is neveznek [40]. Hatásmechanizmusában fontos szerepet játszik a Pd interkalációja, ennek során a Pd a meghatározandó elemmel és a grafitréteggel is kötést alakít ki [41]. A Pd tehát a meghatározandó elemet a grafitfelszínhez rögzítve akadályozza meg annak elpárolgását az előkezelési lépésben, néhány elem esetében azonban olyan erős ez a kötés, hogy a meghatározandó elem az atomizációs lépésben sem párolog el maradéktalanul, ami memóriahatáshoz vezet. A  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  a grafitfelszínen marad és a mátrixösszetevőket alakítja illékonyabb vegyületekké. Az univerzális módosító lehetővé teszi nagyon hasonló előkezelési és atomizációs hőmérsékletek választását különböző elemek mérésekor, ami a sokelemes GFAAS szempontjából nagy előrelépés [15].

A folytonos színekpű fényforrással végzett háttérkorrekció nem képes megfelelően korrigálni a túlságosan nagy és a struktúrált háttérabszorpciót, ami a GFAAS-ban komoly mérési hibákat

eredményezhet. A Zeeman-elven alapuló háttérkorrekció képes ezeket megfelelően korrigálni, amennyiben a mágneses tér nincs hatással a háttérabszorpcióra, de csökkentheti az érzékenységet és a kalibrálógörbe elhajlását okozhatja a koncentráció-tengely felé („rollover”). Összességében a Zeeman-elvet alkalmazó háttérkorrekció sokkal hatékonyabban csökkenti a spektrális zavaróhatásokat, mint a folytonos színekű fényforrásokkal végzett háttérkorrekció, ezért GFAAS mérésekhez alkalmasabb.

A gyors elektronika azért szükséges, hogy torzulás nélkül mérhető legyenek a gyorsan változó, tranziens jelek.

A csúcsabszorbancia értéke az atomok keletkezésének a sebességétől függ, amit a mátrix nagymértékben képes befolyásolni. Ezzel szemben az integrált abszorbancia értéke, izoterm atomizáció esetén a keletkezett összes atom számától függ, ezért a nem-spektrális zavaróhatások jóval kisebb mértékben befolyásolják, mint a csúcsabszorbanciát.

Az STPF koncepció bevezetése elindította azt a fejlődést, ami a GFAAS-t egy nagyérzékenységű és megbízható nyomanalitikai technikává tette.

A mátrixhatások visszaszorítása ellenére továbbra is gondot okozott néhány nem-spektrális zavaróhatás: a halogének zavaróhatása [42] és a memóriahatás [43]. Az előbbi a halogénidek jelcsökkentő hatásában nyilvánul meg, utóbbi esetében pedig a meghatározandó elem egy része a kemencében marad és a soron következő mérés(ek)nél megnöveli az analitikai jelet. Mindkét probléma okozója lehet a mintaalkotók kondenzációja a cső hidegebb részein az előkezelési, illetve az atomizációs lépés során. A grafitkemence elektromos csatlakozását ugyanis hűteni kell és mivel ez a kemence két végénél található, a csővégek a cső többi részénél hidegebbek. A halogénzavarás és a memóriahatás csökkentéséhez tehát a cső hideg végeitől kellett megszabadulni. Ezért fejlesztették ki a keresztfűtésű kemencét (THGA), melyben az elektromos csatlakozások a cső oldalain találhatók, így az teljes hosszában, közel egyenletesen felfűthető a kívánt hőmérsékletre [44]. A keresztfűtésű kemence alkalmazása jelentősen csökkenti a memóriahatást és a minta kondenzációjából adódó egyéb problémákat. Az integrált platformról az elemek STPF körülmények között atomizálhatóak [15]. Mivel a hőmérséklet-eloszlás egyenletes a cső teljes hosszában, a végein fűtött grafitcsövekhez képest minden elem esetében jelentősen kisebb hőmérséklet is elegendő az atomizációhoz. A nehezen párolgó („refractory”) elemek is nehézségek nélkül atomizálhatóak. A THGA kemence bevezetése döntő hatással volt a sokelemes GFAAS fejlődésére.

A GFAAS egyik gyenge pontja a kalibráció szűk dinamikus tartománya [15]. Ez a szilárdmintás elemzés szempontjából komoly probléma, hiszen az oldatokkal és a szuszpenziókkal ellentétben a szilárd minták gyakorlatilag nem hígíthatók. Előfordul ugyan, hogy grafitporral keverik a szilárd mintát, de ez pontatlan, időigényes és csak elporított minták esetében alkalmazható. A szilárdmintás analízis szempontjából tehát alapkérdés a dinamikus tartomány kiterjesztése. Ennek megvalósítására többféle megoldás született.

A dinamikus tartomány növelhető a monokromátor sáv szélességének változtatásával, az abszorpció és az emisszió vonal hullámhosszának egymáshoz viszonyított eltolásával [45], illetve a vonalas színekű fényforrás vonalszélességének változtatásával [46].

További lehetőség a dinamikus tartomány szélesítésére az érzékenység csökkentése. Ennek egyik módja a belső gázáramlás fenntartása az atomizáció során, ami csökkenti az atomok tartózkodási idejét a fényútban [47]. Ez ellentétes az STPF koncepcióval, hiszen abban alapkövetelmény a gázáramlás megállítása az atomizáció során, de számos elemzési feladat megoldásakor előnyös, mert megakadályozza, hogy a cső hidegebb végeihez diffundáljanak és ott kondenzáljanak a kemencében lévő atomok és molekulák [38]. Ezáltal a kismértékű gázáramlás fenntartása atomizáció közben csökkenti a nem-spektrális zavaróhatásokat. A jelcsökkentő hatás a gázáramlási sebességtől függ. A zavaróhatások csökkentése céljából általában a lehető legkisebb gázáramlási sebességet alkalmazzák, ez a „mini-flow” [15].

Zeeman-elven működő háttérkorrekció esetén a dinamikus tartomány egy nagyságrenddel növelhető egy harmadik, közepes erősségű mágneses tér alkalmazásával [45]. A maximális térrel kapott abszorbanciát a közepes térrel kapott abszorbanciából levonva csökkent érzékenységű, háttérkorrigált abszorbanciajel kapható.

Talán a legegyszerűbb és leghatékonyabb módja az érzékenység csökkentésének az alternatív elemzővonal használata. Példaként említhető az Sn meghatározása [48], amelynek a dinamikus tartománya a legérzékenyebb vonalon, a belső gázáramlás megállításával mérve 2-10 ng között volt, ezt a szerzők három másik elemzővonal és a gázáramlás fenntartásának alkalmazásával 2-16200 ng közé terjesztették ki.

A HR-CS-GFAAS egy kb. 1 nm széles spektrális ablakban egyidejűleg több hullámhosszon képes detektálni, így a mérés során a kiválasztott vonal közvetlen környezete is megfigyelhető [18]. Ez a háttérkorrekción túl az érzékenység csökkentésére és ezáltal a dinamikus tartomány kiszélesítésére is lehetőséget teremt. Amennyiben a kiválasztott hullámhosszon felvett kalibráló görbe

nem lineáris, az eredetitől néhány pm-rel eltérő hullámhosszon mért adatokat figyelembe véve, a hullámhossz kismértékű megváltoztatásával lineáris kiértékelő görbe nyerhető. Ezen felül az alternatív, kevésbé érzékeny elemzővonalak használatára is sokkal több lehetőség nyílik, mert szemben az LS-AAS technikával, az intenzitásuk ugyanakkora, mint a legérzékenyebb vonalé, így ugyanaz a jel/zaj arányuk is.

Az STPF koncepció, a THGA és a dinamikus tartomány szélesítésére alkalmazott eljárások jelentősen csökkentették a nem-spektrális zavaróhatásokat, lehetővé téve a szilárdmintás analízist. Ennek során azonban az oldatos elemzéshez képest nagyságrendekkel több mátrix kerül a grafitkemencébe, ami a nem-spektrális zavaróhatások megjelenéséhez és a spektrális zavaróhatások felerősödéséhez, háttérkorrekciós problémákhoz vezethet [31].

A kezdetektől az atomabszorpciós kutatások egyik fontos iránya a sokelemes analízis megvalósítása. LS-AAS esetén több fényforrás egyidejű használatával végezhető többelemes, időben párhuzamos analízis [15], az egyelemes analízissel összemérhető érzékenységgel. Ezekben a spektrométerekben azonban legfeljebb 4 elsődleges fényforrás sugárzásának egyesítése oldható meg, így többelemes lámpák felhasználásával is legfeljebb 6 elem határozható meg. Az igazi lehetőség a sokelemes atomabszorpciós analízisre egy folytonos színeképű elsődleges fényforrás alkalmazása. A folytonos színeképű fényforrást alkalmazó atomabszorpció fejlődésében mérföldkőnek számít a SIMAAC (szimultán sokelemes atomabszorpciós spektrométer folytonos színeképű fényforrással) megépítése [18, 43, 49-52], amely az első és máig az egyetlen szimultán, sokelemes, folytonos színeképű fényforrást alkalmazó atomabszorpciós spektrométer. Ebben egy xenon-ívlámpa fényét fűrészfog-polikromátor bontotta fel és továbbította 16 fotoelektron-sokszorozóra. Így 16 elem volt egyidejűleg meghatározható, de csak a polikromátor által meghatározott elemek. A háttérkorrekció a hullámhossz-moduláció elvén történt. Ugyanezen elv felhasználásával 5 koncentráció-nagyságrenden keresztül volt lehetséges a lineáris kalibráció és mérés. A műszer fő problémája a kis lámpaintenzitás, különösen a 250 nm alatti hullámhossz-tartományban, ahol a detektor érzékenysége is kisebb. Az LS-AAS technikához képest, azokra az elemekre, melyeknek az elemzővonala 250 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú, kb. 4-szer jobb, azokra az elemekre, amelyeknek az elemzővonala 250 nm-nél kisebb hullámhosszúságú, kb. 20-szor rosszabb kimutatási határokat értek el. A SIMAAC laboratóriumban kifejlesztett spektrométer prototípus, kereskedelmi forgalomba nem került.

A lámpaintenzitás és az UV-tartománybeli kis detektorérzékenység problémáját a HR-CS-AAS technika oldotta meg [18, 31] a nagy intenzitású, pontszerű xenon ívkisülési lámpa

kifejlesztésével és a CCD-detektor alkalmazásával. A már említett spektrális zavaróhatások leküzdésében is a HR-CS-AAS hozott áttörést. Az LS-AAS technikával elérhető nm nagyságrend helyett pm nagyságrendű a spektrális sáv szélesség, ami az elemzővonalaknak egymástól és a háttértől való elválasztását pm-es hullámhossz-skálán teszi lehetővé. A diódasoros detektálásnak köszönhetően egyidejűleg több hullámhossz, az elemzővonal közvetlen környezete is megfigyelhető. Ez több szempontból is rendkívül előnyös. Az elemzővonalról pár pm távolságra mért adatok („referencia pixelek”) felhasználásával megoldható a valós idejű háttérkorrekció. Ez nem igényel másik fényforrást és a Zeeman-elven működő háttérkorrekcióval szemben nem okoz érzékenységsökkenést. További előnye, hogy a meghatározandó elem és a háttér abszorpcióját egyidejűleg látjuk. Több hullámhossz egyidejű detektálása a módszerfejlesztést, a mérések optimalizálását is nagymértékben megkönnyíti. Az LS-AAS technikával a meghatározandó elem és a háttér abszorbanciájának időbeli lefutását lehet meghatározni. A HR-CS-GFAAS technikánál az abszorbancia-idő görbékhez harmadik dimenzióként a hullámhossz is hozzáadódik. Az abszorbancia-idő-hullámhossz háromdimenziós ábrák segítségével a jelentkező nem-specifikus abszorbanciák feltérképezhetők és szétválaszthatók. A sokelemes mérések során, a SIMAAS-tól eltérően, a HR-CS-GFAAS nem szimultán módon, hanem szekvenciálisan detektál. Ezek a spektrométerek az első, kereskedelmi forgalomba került folytonos színekű fényforrást alkalmazó atomabszorpciós készülékek.

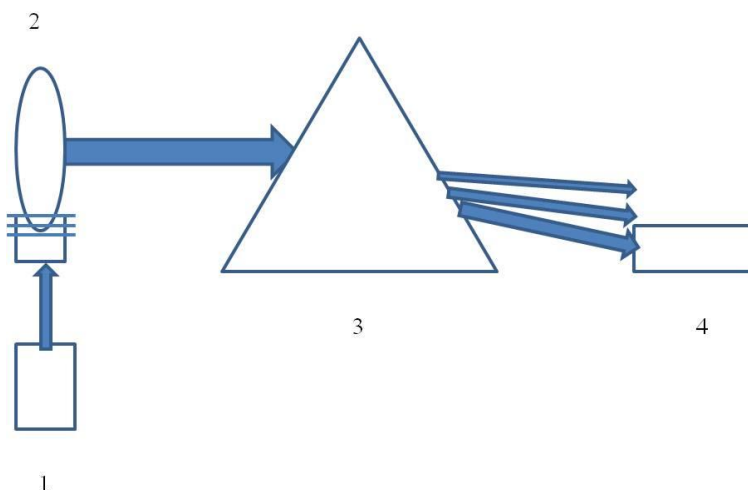
Az STPF koncepció tehát a nem-spektrális, a HR-CS-GFAAS pedig a spektrális zavaróhatások kiküszöbölésében jelent áttörést [31]. Ez az oka annak, hogy bár az STPF koncepció az 1970-es évek óta lehetővé teszi szilárdmintás GFAAS módszerek kidolgozását, csak a 2000-es évekre kifejlesztett HR-CS-GFAAS teremt valóban ideális feltételeket a szilárdmintás GFAAS elemzésekhez.

Az elektrotermikus párologtatást ICP-re alapuló technikákban is alkalmazzák mintabevitelre, ehhez többnyire módosított grafitkemencéket használnak [32]. ICP-OES-hez először 1978-ban [53], FAAS-hoz 1979-ben [22, 23], ICP-MS-hez 1983-ban [54] kapcsoltak elektrotermikus párologtató egységet. Ezek közül az ETV-FAAS analitikai használata nem terjedt el, mert a GFAAS kimutatási képessége jobb [24].

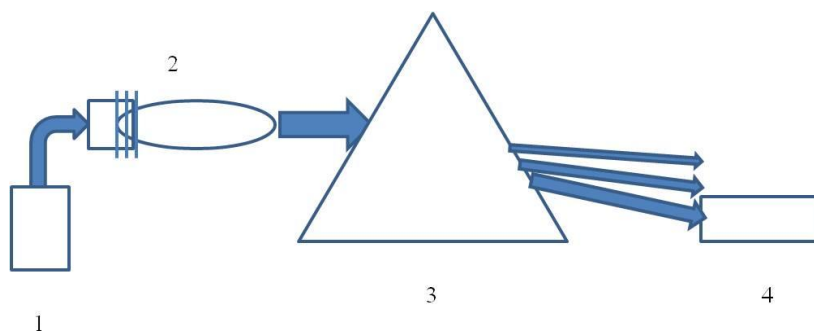
Az ICP-OES és az ICP-MS technikák vázlatos kísérleti elrendezése a 2.6. és a 2.7. ábrákon látható. A mintabeviteli egység a mintát az induktív csatolású plazmába (ICP) juttatja, amely az ICP-OES technikában sugárforrás, az ICP-MS technikában pedig ionforrás [16]. Az ICP-OES technikában a plazma leképezése lehet radiális (ez látható a 2.6. ábrán) és axiális, míg az ICP-MS



technikában a plazma leképezése axiális. A plazmából kilépő sugárzásból monokromátor, vagy polikromátor segítségével választható(ak) ki a használni kívánt elemzővonal(ak), mely(ek) a meghatározandó elem(ek) emittált ionvonala(i) vagy atomvonala(i). A plazmából kilépő ionokat a tömeganalizátor a tömeg/töltés hányadosuk szerint választja szét.

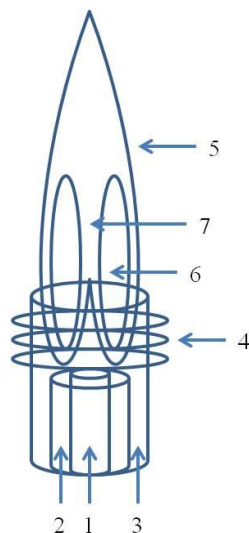


2.6. ábra ICP-OES mérési elrendezés vázlata; 1: mintabeviteli egység, 2: ICP-sugárforrás, 3: monokromátor/polikromátor, 4: detektor(ok).



2.7. ábra ICP-MS mérési elrendezés vázlata; 1: mintabeviteli egység, 2: ICP-ionforrás, 3: tömeganalizátor, 4: detektor.

A mintabeviteli egység a leggyakrabban pneumatikus porlasztó, de különleges esetekben alkalmaznak elektrotermikus párologtatást (ETV) és lézerablációt is. A minta egy mintatovábbító csövön keresztül, nedves vagy száraz aeroszol formájában jut a plazmába.



2.8. ábra Az ICP-sugárforrás/ionforrás felépítése; 1: aeroszol vivőgáz, 2: közbülső gáz, 3: külső gáz, 4: rádiófrekvenciás tekercs, 5: plazma, 6: külső, nagy hőmérsékletű zóna; 7: analitikai csatorna.

Az ICP-sugárforrás, illetve ionforrás felépítése a 2.8. ábrán látható. A három koncentrikus kvarccsőben gáz, általában nagy tisztaságú argon áramlik. A külső gázt hűtő- és plazmagáznak is nevezik. Ez biztosítja, hogy a külső kvarcsző ne olvadjon meg. A közbülső gáz feladata a plazma megemelése. Az aeroszol vivőgáz juttatja a mintát a plazmába. A kvarccsöveket körülvevő rádiófrekvenciás tekercsben folyó áram elektromágneses teret indukál, amely másodpercenként  $10^6$ - $10^7$ -szer vált előjelet. Ebben a térben a töltéssel rendelkező részecskék felgyorsulnak és a gázban örvényáram alakul ki, amely a gázt felhevíti. A plazma önfenntartóvá válik, ha a hőmérséklete a gáz ionizációs hőmérsékletét eléri. Az örvényáram a külső, nagy hőmérsékletű zónában folyik, amely gyűrű alakú és a 10000 K hőmérsékletet is eléri. A minta az analitikai csatornába jut, ahol a hőmérséklet ennél kisebb, 6500-7500 K. A minta, amely általában aeroszolként jut a plazmába, beszárad, deszolvatálódik, elpárolog, atomizálódik és ionizálódik. Az elemek többsége jó hatásfokkal ionizálódik és döntően egyszeres töltésű ionjaik keletkeznek. A keletkezett ionok és atomok a plazmában gerjesztődnek, majd a gerjesztési átmenetnek megfelelő hullámhosszúságú színekvonalakat emittálnak. Mivel a plazma külső része rendkívül nagy hőmérsékletű, nem tartalmaz számottevő mennyiségben alapállapotú specieszeket, ezért gyakorlatilag önabszorpció sem lép fel.

A tömeganalizátor lehet kvadrupól, kettős fókuszálású és repülésiidő tömegspektrométer. A plazmából a tömeganalizátorba az interfész és az ionfókuszáló rendszer juttatja az ionokat. Az interfész feladata az ionok extrakciója a plazmából. Az ionfókuszáló rendszer az ionokat egy szűk, körülhatárolt nyalábbá fókuszálva szállítja a tömeganalizátorba. Ezekben az egységekben a tömeganalizátor felé haladva egyre növekvő mértékű vákuum van, amely nagyságrendileg jellemzően mbar-tól  $10^{-5}$  mbar-ig változik.

A kvadrupól tömeganalizátor négy párhuzamos fémrúd, melyek egymásra merőleges síkokban helyezkednek el. A szemközti rudakat összekötik és mindkét rúdpárra egyen-, illetve váltófeszültséget kapcsolnak. Az egyenfeszültség a két rúdpár között azonos nagyságú, de ellentétes előjelű. A váltófeszültség rádiófrekvenciás és  $180^\circ$  fáziskülönbség van a két rúdpár között. A feszültségtől függően mindig más tömeg/töltés hányadosú ionok rendelkeznek stabil pályával a rudak közötti térben. Így egyszerre csak egyféle tömeg/töltés hányadosú ionok tudnak áthaladni a rendszeren. A feszültség változtatásával végigpásztázható a spektrum. Az elektronikának köszönhetően a feszültség-beállítások jól vezérelhetők és gyorsan változtathatók, így a teljes periódusos rendszer tömegspektruma kb. 0,1 s alatt vehető fel. A kvadrupól tömeganalizátor azonban nem képes izobár zavarások és többatomos, a meghatározandó ionokkal azonos tömeg/töltés hányadosú ionok megkülönböztetésére, mert csak kis, 0,5-1 tömegegységnyi felbontás érhető el vele.

Ezzel szemben a kettős fókuszálású tömeganalizátorok nagy, akár 10000 tömegegységnyi felbontásra is képesek. Az ionok először egy mágneses, majd egy elektrosztatikus analizátoron haladnak át. Az ionok pályáját, vagyis azt, hogy a rendszer melyik iont engedi át, a mágneses, illetve az elektromos tér határozza meg. Pásztázni a mágneses vagy az elektromos tér, vagy ezek összehangolt változtatásával lehet. A kettős fókuszálású tömegspektrométerek a kvadrupól analizátorokhoz viszonyítva lassúak, a teljes periódusos rendszer tömegspektruma kb. 150-200 ms alatt vehető fel.

A repülésiidő-tömeganalizátor viszonylag új technika. Alapelve, hogy azonos kinetikus energiájú, de eltérő tömegű ionok sebessége eltérő. A legkönnyebb ionok a leggyorsabbak. A repülési idők jellemzően  $\mu$ s nagyságrendűek, a legnehezebb ionok kb. 50  $\mu$ s alatt érik el a detektort. Így a teljes tömegspektrum másodpercenként 20000-szer felvehető, ami mintegy 3 nagyságrenddel jobb, mint a kvadrupól készülékek pásztázási sebessége. Ez annak is köszönhető, hogy a rendszer, a kvadrupól spektrométerekkel ellentétben, egyszerre az összes iont átereszt. A repülésiidő-tömeganalizátorok felbontóképessége függ az ionok tömegétől: könnyű ionok esetében akár 1 tömegegységnél kisebb is lehet, míg nehéz ionok esetében 1500 tömegegységnyi felbontás is elérhető.

Olcóságuk, robusztusságuk és sokoldalú alkalmazhatóságuk miatt az ICP-MS technikában a kvadrupól tömegspektrométerek használata jellemző.

Az ICP-OES és az ICP-MS sokelemes elemanalitikai technika, amellyel rendre  $\mu\text{g/L}$ , illetve  $\text{ng/L}$  nagyságrendű kimutatási határ érhető el.

A fő különbség a GFAAS és az ETV-ICP-OES, valamint az ETV-ICP-MS között, hogy a GFAAS-nál a grafitkemence egyben a megfigyelőforrás is, míg az ICP-s technikáknál csak a minta elpárologtatására szolgál [32]. Az elpárologtatt minta egy mintatovábbító csövön keresztül, vivőgáz (általában Ar) segítségével jut az ICP-be, ahol a megfigyelni kívánt specieszek – többnyire ionok – létrejönnek belőle. A GFAAS bizonyos sajátosságai értelemszerűen az elektrotermikus elpárologtatást alkalmazó egyéb analitikai technikákra is jellemzők. Így az analitikai jelek tranziens jellegűek, továbbá kis mintamennyiségek és szilárd minták mérése is lehetséges. Az elpárologtatást hevítési programok szerint végzik és szükség esetén alkalmazhatók kémiai módosítók is. Ezzel lehetővé válik a különböző illékonyságú meghatározandó elemek párolgásának időbeli elválasztása, ami jelentősen csökkenti a fellépő spektrális zavaróhatásokat. Ez főleg a rendkívül vonalgazdag ICP-OES spektrumok esetén előnyös, de az ICP-MS mérések során jelentkező spektrális zavaróhatások kiküszöbölése szempontjából is hasznos. A kis mintamennyiségek mérésével és a minta ICP-be vezetése előtt a mátrix szelektív kipárologtatásával nagymértékben csökkenthető az ICP-s mérések során problémát okozó plazmaterhelés („plasma loading”) [24]. A szárítási lépésnek köszönhetően a plazmába száraz aeroszol jut, így nincs lehetőség a víz oxigénjéből az oxigéntartalmú ionok képződésére [32]. Ez jelentősen csökkenti az ICP-MS-re jellemző poliatomos izotópzavarást. Az ETV-ICP-MS kezelése gyakorlatot és körültekintést igényel, valamint más, a pneumatikus porlasztás hátrányait kiküszöbölő mintabeviteli módszerek is rendelkezésre állnak [32]. Ezért a technika nem terjedt el olyan széles körben, ahogyan azt a megjelenésekor jósolták. Fő felhasználási területe különleges, más módszerekkel nehezen vagy nem vizsgálható minták elemzése, melyben egyre komolyabb szerepet kap a szilárd minták közvetlen analízise.

## 2.4. Szilárdmintás GFAAS

A szilárd minták feltárás, illetve oldatba vitel nélkül végzett közvetlen elemzésének a következő előnyei vannak [15, 18]:

- Jobb a kimutatási képesség, mert minden oldatbaviteli eljárás a minta hígulását okozza.
- Kevesebb időt kell fordítani a mintaelőkészítésre, így a teljes analízis időtartama rövidebb.
- Sokkal kisebb az esélye annak, hogy a reagensek és a laboratóriumi eszközök elszennyezik a mintát.
- Sokkal kisebb az esélye a mintaelőkészítés során a meghatározandó elem veszteségének párolgás, a laboratóriumi edényzeten bekövetkező szorpció vagy nem teljes oldódás következtében.
- Elkerülhető korrozív, illetve mérgező reagensek használata, így a zöld kémia koncepciója szerint ezekből veszélyes hulladék sem keletkezik.
- Vizsgálható a minta homogenitása, a meghatározandó elem mikroeloszlása a mintán belül.

Mindezekhez az előnyökhöz azonban jelentős hátrányok és nehézségek is társulnak:

- Általában sokkal nehezebb egy szilárd mintát bejuttatni az atomizálóba, mint egy folyadékmintát. A szilárd minta bejuttatása gyakorlatot és rendkívüli elővigyázatosságot igényel. Veszteségek vagy szennyeződések a bemérés és az atomizátorba juttatás során is előfordulhatnak.
- Minden párhuzamos mérés elvégzése új bemérést tesz szükségessé és a minta inhomogenitása, valamint a véletlen hibák kizárása miatt számos párhuzamos mérésre lehet szükség.
- Gyakoriak a kalibrációs problémák, mert a szilárd minta atomizációs jelét a meghatározandó elemmel együtt párolgó specieszek jobban befolyásolják, mint az oldatmintáét, illetve a meghatározandó elem gyakran nem, vagy nem teljesen párolog el a mintából. A vizes oldatokkal végzett kalibráció ezért gyakran nem megfelelő, kalibrációra felhasználható szilárd minták viszont ritkán hozzáférhetőek, illetve előállításuk költséges.

- A kémiai módosítás gyakran kevésbé hatékony, mert a módosító nem tud megfelelő kapcsolatba kerülni a meghatározandó elemmel a szilárd minta belsejében.
- A szilárd minták nem hígíthatók.
- A minták inhomogenitása miatt a szilárdmintás analízis precizitása jelentősen elmarad az oldatosétól, a szórás (relatív standard deviáció, RSD) tipikusan 10% körüli. A mintatömeg – ami általában 0,1-10 mg közötti – csökkenésével az ismételhetőség romlik.
- Az atomizációs lépés után maradhatnak mintaösszetevők az atomizálóban, melyek befolyásolhatják a következő meghatározásokat.
- Mivel sokkal nagyobb a bevitt minta tömege, mint oldatos elemzésnél, gyakran a háttérabszorpció is sokkal nagyobb.
- Nehezen párologó mátrixok esetében sokkal nagyobb atomizációs hőmérséklet alkalmazására lehet szükség a meghatározandó elem teljes elpárologtatásához. Ez nagymértékben csökkenti a grafitcső élettartamát.
- Nagyon bonyolult, illetve költséges vak mintákat készíteni.

A felsorolt előnyök és hátrányok nagy része nem köthető kizárólag a GFAAS-hoz, hanem általánosságban a szilárdmintás analitika jellemzői, melyek régóta ismertek és kevésbé befolyásolhatóak. A specifikusan a GFAAS-ra jellemző sajátságok azonban a körülmények körütekintő megválasztásával befolyásolhatók és kontrollálhatók. Ebben az áttörést az STPF koncepció és a HR-CS-GFAAS hozta. Előbbi a közel izoterm atomizációval és az integrált abszorbancia használatával a nem-spektrális zavaróhatásokat küszöböli ki, míg utóbbi rendkívül nagy felbontásával, az elemzővonal közvetlen környezetének láthatóvá tételével és háttérkorrekciós rendszerével a spektrális zavaróhatások ellen jelent megoldást. A HR-CS-GFAAS-t különösen alkalmassá teszi szilárdmintás analitikára az, hogy „nincs gyenge vonal”, vagyis a kevésbé érzékeny elemzővonalak intenzitása és így a jel/zaj aránya is ugyanakkora, mint a legérzékenyebb elemzővonalé. Ezzel szemben a LS-GFAAS sugárforrások a kevésbé érzékeny elemzővonalakat a legérzékenyebbnél kisebb intenzitással, így rosszabb jel/zaj aránnyal bocsátják ki.

A szilárdmintás (SS) GFAAS már a technika kialakulása óta létezik, hiszen első GFAAS kísérleteit L'vov egy csipetnyi NaCl sóval végezte [25]. A rutinszerű elemzéshez szükséges érettséget azonban csak a 2000-es évek elejére érte el a módszer [41]. Egy évtizeddel korábban még a legelismertebb analitikusok sem tartották megbízhatónak a SS-GFAAS-t valódi minták

vizsgálatára, de a technika nyilvánvaló előnyei új műszerek kifejlesztéséhez vezettek. Az idézett összefoglaló közlemény [41] rávilágít az interkaláció és az interkalációs vegyületek jelentőségére a grafitkemencében lejátszódó reakciókban, így bizonyos kémiai módosítók hatásmechanizmusában is. A PdO módosító működésének leírására az interkaláción alapuló mechanizmust javasol. Ebből a mechanizmusból következik, hogy a kémiai módosító csak „realisztikus” meghatározandó elem-, illetve módosító-koncentrációk alkalmazásakor képes kifejtetni a hatását. A SS-GFAAS-ban a koncentrációk ettől jelentősen eltérhetnek. Mindez magyarázatot adhat arra, hogy a kémiai módosítás miért kevésbé hatékony a SS-GFAAS-ban [15].

Belarra és munkatársai szisztematikus vizsgálatokat folytattak a SS-GFAAS-sal kapcsolatban. Egy munkájukban [55] azt vizsgálták, hogy mi okozza a SS-GFAAS mérések során tapasztalható nagy RSD-t. Figyelembe vették a műszer, az optimálistól eltérő munkakörülmények, a szilárd minta közvetlen atomizációja és a kis bemért mintamennyiség (1-2 mg) okozta szórások hozzájárulását a teljes varianciához. Ezek közül a kis bemért mintatömegek okozzák a relatív variancia 80-92%-át, ehhez képest a többi tanulmányozott tényező hozzájárulása elhanyagolható. Eredményeikből azt a következtetést vonták le, hogy a nagy RSD-értékek nem a mérési technika rossz működését jelzik, hanem egyszerűen csak a minta inhomogenitását tükrözik. Ez alkalmassá teszi a SS-GFAAS-t homogenitásvizsgálatok elvégzésére.

A SS-GFAAS-ban viszonylag gyakran fordulnak elő kiugró mérési eredmények. Belarra és munkatársai [56] 18000 mérési eredmény számítógépes szimulációját végezték el, majd az így kapott eredményeket az információelmélet segítségével elemezték és értelmezték. Vizsgálataik alapján a medián használatát javasolják a SS-GFAAS elemzések során, mert a medián az átlagnál jóval kevésbé van kitéve a kiugró eredmények hatásának. A szűrő módszerként alkalmazott technikáknál a 95%-ban helyes azonosításhoz szükséges mérések számát is meghatározták, ez 15-20 mérés. A szűrő módszerek a kétlépcsős kontrollrendszerek első lépcsőjében alkalmazott eljárások [57], melyekkel szemben elvárás, hogy nagyszámú mintát lehessen velük elemezni kis költséggel, rövid idő alatt. A szűrő módszerrel nem végeznek pontos meghatározást, csak szűrést egy adott szempont szerint, pl. egy adott koncentrációtartományban van-e a minta vagy nem. A pontos analitikai meghatározást csak az így kiszűrt mintákra végzik el a második lépcsőben, egy pontosabb, ámde időigényesebb és esetleg drágább módszerrel. A Belarra és munkatársai által tanulmányozott rendszerben PVC-minták Sb-tartalmát vizsgálták. Az antimont a gyártás során ismert koncentrációban adagolták a PVC-hez és a termékbe meghatározott koncentrációjú Sb adalékknak kellett beépülnie. Szűrő módszerként SS-GFAAS-t használtak, a kiszűrt minták pontos elemzését oldatos FAAS-sal végezték. Ha a napi

mérések mediánját fogadták el eredménynek, az összes eredmény a kijelölt koncentrációtartományon belül volt.

Belarra és munkatársai [58] azt is vizsgálták, hogy a SS-GFAAS milyen eredményeket ad a bemért mintatömeg függvényében. Ehhez Cu meghatározását végezték el egy vitaminkomplexben. A SS-GFAAS eredményeket oldatos GFAAS eredményekkel hasonlították össze. Nagyszámú szilárdmintás mérést végeztek különböző bemérésekkel, melyek 0,1 és 1,3 mg között voltak. Azt tapasztalták, hogy a 0,3 mg alatti mintatömegekkel végzett mérések túlbecsült eredményt adtak, ezzel szemben az 1,1 mg fölötti mintatömegekkel alulbecsült eredményeket kaptak. 0,3 és 1,1 mg közötti mintatömegekkel az eredmények pontosak voltak. A nagy mintatömeggel kapott alulbecsült eredményeket az atomizálóban jelenlévő mátrixmaradék hatásával magyarázták. Más kutatócsoportok [59-73] is tapasztalták a mintatömegnek ezt a hatását. Jellemzően egy adott mintatömeg alatt túlbecsült, egy adott mintatömeg fölött pedig alulbecsült eredményeket kaptak. A konkrét tömegek minden esetben mások voltak, így a módszer optimálásakor a használható mintatömeg-tartományt is mindig meg kellett határozni.

Resano és munkatársai [73] polietilén-tereftalát (PET) és polipropilén (PP) mintákból határoztak meg foszfort SS-GFAAS-sal. Az eredményeket SS-ETV-ICP-MS és oldatos ICP-OES meghatározások eredményeivel hasonlították össze. 3-3,5 mg mintatömeg fölött a SS-GFAAS és a SS-ETV-ICP-MS is alulbecsült eredményt adott, míg 1,6 mg mintatömeg alatt a SS-GFAAS-sal túlbecsült eredményt kaptak. Az ETV-ICP-MS azonban nem adott túlbecsült eredményeket semmilyen mintatömegnél. A szerzők e tények alapján magyarázatot adtak arra, miért adhat a SS-GFAAS egy bizonyos mintatömeg alatt túlbecsült eredményeket. Eszerint a kis tömegű mintát a platform közepére mérjük be, ahol nagyobb a hőmérséklet, az atomizáció az izotermhez közelebbi körülmények között megy végbe, kondenzáció nélkül, így a várhatónál nagyobb jelet kapunk. Nagyobb mintatömeg alkalmazása vagy oldatos elemzés esetén a minta szét tud terjedni a platformon, ami jelcsökkentő hatású ahhoz képest, amikor a minta a platform közepén marad.

A SS-GFAAS-ban kulcskérdés a kalibráció, erre többféle módszer található az irodalomban. Eames és Matousek [74] ezüstöt határozott meg szilikát mintákból szilárdmintás elektrotermikus atomabszorpcióval. A kalibrációt egyszerű vizes összehasonlító oldatokkal végezve az eredmény a referenciaérték fele volt, ezért kidolgoztak egy standard addíciós eljárást. Ennek során a mintából különböző tömegeket mérünk be és a kapott abszorbanciaértékeket a mintatömeg függvényében ábrázoljuk. Ezt elvégezzük úgy is, hogy a különböző tömegű bemért mintákhoz ugyanannyi, ismert koncentrációjú összehasonlító oldatot adunk. Így két abszorbancia-mintatömeg görbénk lesz,



melyekre egyenest illesztünk. Ahol a standardoldattal felvett görbére illesztett egyenes abszorbanciaértéke nulla, az metszi a mintatömeg-tengelyt. A metszéspont megadja azt a mintatömeget, amely ekvivalens a hozzáadott elem tömegével. A hozzáadott elem tömegét ismerjük, ezt elosztva az egyenesből számított ekvivalens mintatömeggel, megkapjuk a vizsgált elem arányát a mintában.

Minami és munkatársai [75] Cr-ot határoztak meg biológiai mintákból szilárdmintás elektrotermikus atomabszorpcióval. A kalibrációt egyszerű vizes oldatokkal végezve erős kálium-zavaróhatást tapasztaltak. Mivel a biológiai minták K-tartalma általában ismeretlen, a zavaróhatás mátrixillesztéssel nem küszöbölhető ki. Ezért a mintákat elemezték a korábban általuk kidolgozott hárompont-becsléses standard addíciós módszerrel [76], valamint Eames és Matousek [74] módszerével is. A hárompont-becsléses standard addíciós módszer alkalmazása során a mintából különböző tömegeket mérünk be, majd mindegyik beméréshez azonos mennyiségű, a meghatározandó elemet ismert koncentrációban tartalmazó összehasonlító oldatot adunk. Ehhez egy vakoldatot és három különböző koncentrációjú standardoldatot használunk. Mindegyik oldattal felveszünk egy mérési sorozatot, majd a kapott integrált abszorbanciákat ábrázoljuk a bemért mintatömeg függvényében. Ezekre a pontokra egyenest illesztünk, mindegyik mérési sorozatra külön-külön. Az egyenesek egyenleteiből kiszámítjuk az 1 mg (vagy bármely más, meghatározott) mintatömeghez tartozó integrált abszorbanciákat. Ezt a négy abszorbanciaértéket ábrázoljuk a hozzáadott meghatározandó elem tömegének a függvényében, majd egyenest illesztünk rájuk. Ez az addíciós görbe, amelyből kiszámítjuk a meghatározandó elem koncentrációját a mintában. Ehhez az egyenes egyenletét nulla abszorbanciaértékre extrapoláljuk, így megkapjuk az 1 mg (vagy bármely más, meghatározott) tömegű mintában található meghatározandó elem tömegét. Eames és Matousek [74] módszerével mérve a mérőgörbe meredekségének kis megváltozása is nagy eltérésekhez vezetett a kapott eredményekben. Ez a hárompont-becsléses standard addíciós módszernél nem jelentkezik, mivel az addíciós görbe pontjai átlagértékek, így ez a módszer kevésbé érzékeny a mérőgörbék kismértékű változásaira. Kidolgozták a módszer általánosítását is [75]. Eszerint az addíciós görbe felfogható úgy, mint az ideális mátrixillesztett módszer kalibráló görbéje. Ehhez az addíciós görbe  $x$  tengellyel (vagyis a hozzáadott elem tömegét ábrázoló tengellyel) vett metszéspontját eltolták az origóba, majd az így nyert görbét sikeresen használták hasonló mátrixú minták elemzéséhez kalibráló görbeként.

Pauwels és munkatársai [77] kalibrációs módszere azon alapul, hogy, mivel a mátrixhatás függ a mintatömegtől és a meghatározandó elem tömegétől, e tömegek nulla értékére extrapolálva olyan *abszorbancia/mintatömeg* és *abszorbancia/meghatározandó elem tömege* hányadosokat

kapunk, amelyek mátrixhatás-mentesek és a kalibrálógörbe lineáristól való eltérése sem befolyásolja őket. Így lehetséges vizes oldatokkal kalibrálni. A mintára fel kell venni az *abszorbancia/mintatömeg* vs. *mintatömeg* görbét, a standardra pedig az *abszorbancia/meghatározandó elem tömege* vs. *meghatározandó elem tömege* görbét. Mindkettőt nulla tömegre extrapoláljuk. Az így kapott értékek hányadosa (minta/standard) megadja a meghatározandó elem koncentrációját a mintában.

Nemcsak oldatokkal, hanem ismert koncentrációjú szilárd mintákkal is elvégezhető az SS-GFAAS kalibrációja, ha a kalibráló és az elemzett minták mátrixa azonos vagy hasonló. Erre a célra hitelesített referenciaanyagokat (CRM) alkalmaznak [60, 63, 71, 78-82]. A CRM-ek azonban drágák és nem is hozzáférhetők minden mintatípusból. Ezért a velük végzett kalibráció ritka és nem alkalmazható rutinszerűen. Többnyire akkor használják, ha más kalibrációs technikák nem vezetnek eredményre, illetve annak ellenőrzésére, hogy a vizes oldatokkal felvett kalibrálógörbe megfelelő-e. A CRM-es kalibráció során egy vagy több CRM különböző tömegeit bemérve veszik fel az *integrált abszorbancia* vs. *meghatározandó elem tömege* görbét. További lehetőség a vegyes kalibráció, amikor CRM-eket és összehasonlító oldatokat is használnak a kalibrálógörbe felvételéhez.

A 3-dimenziós kalibrációs módszerek [71, 79, 83] lényege, hogy a minta abszorbanciáját 2 paraméter függvényében ábrázolják, így nem kalibráló egyenest, hanem kalibráló síkot kapnak. Standard addíciónál a mintatömeg és a hozzáadott meghatározandó elem tömege a 2 független változó. A mérést ugyanúgy kell elvégezni, mint a hárompont-becsléses standard addíciós módszernél [75], a különbség az eredmények kiértékelésében van: a hárompont-becsléses standard addíciós módszer kétféle 2-dimenziós görbét használ a 3-dimenziós kalibráció helyett.

Török és Žemberyová [67], valamint Krivan és munkatársai [64, 72, 84-88] a kalibrációt egyszerű vizes oldatokkal végezték, úgy, hogy azokat a minta elemzése után cseppentették a minta mátrixmaradékát tartalmazó platformra.

Sok esetben [57, 60-62, 64-66, 68, 70-73, 81, 89-100] megfelelőnek bizonyult az egyszerű vizes oldatokkal végzett kalibráció.

Mivel a HR-CS-GFAAS különösen alkalmas szilárdmintás analitikára, az utóbbi években több, ilyen témájú publikáció is született [63, 69, 70, 81, 99, 100]. Ezek nagy részében a kalibrációt egyszerű vizes oldatokkal végezték.

Da Silva és munkatársai [81] talliumot határoztak meg szénből. LS-GFAAS technikával a vizes standardokkal és a CRM-ekkel felvett kalibrálógörbe meredeksége eltért. Helyes eredményeket csak Pd módosító használatával kaptak. Ennek okait HR-CS-GFAAS-sal vizsgálva azt tapasztalták,

hogy a Tl jelét nagyon nagy, nem-specifikus, folytonos abszorpció előzi meg és egy nem-specifikus, finomszerkezettel rendelkező abszorpció követi. A hevítési programot HR-CS-GFAAS-sal optimalva elérték, hogy a nem-specifikus abszorbanciák csökkenjenek és időben elváljanak a specifikus Tl abszorbanciától. Így a mérés után az integrálási ablak megfelelő megválasztásával leválasztották a nem-specifikus abszorbanciákat. Azt is megállapították, hogy a Pd módosítóval, LS-GFAAS-sal felvett Tl atomizációs görbe műtermék, mivel a mért analitikai jel részben nem-specifikus abszorbanciából adódik. A HR-CS-GFAAS kimutatta, hogy a Tl abszorpciója nem válik el a struktúrált háttértől, mert a Pd stabilizálja a Tl-ot. Pd módosító nélkül időben elválik egymástól a struktúrált háttér és a Tl abszorpciója.

Ribeiro és munkatársai [69] biológiai minták kobalttartalmát határozták meg. A módszert HR-CS-GFAAS-sal optimalták, az optimalt körülményekkel LS-GFAAS és HR-CS-GFAAS mérést is végeztek. Egyik módszer eredményeinek referenciaértékektől való eltérése sem volt szignifikáns. A Co jelét megelőzte egy struktúrált háttér, amely a HR-CS-GFAAS-ban spektrálisan elvált tőle.

Da Silva és munkatársai [70] higanyt határoztak meg biológiai mintákból. A rövid hevítési programban nem használtak külön pirolízis lépést, meggátlandó, hogy az illékony metil-higany elpárologjon. A mintákhoz nem adagoltak kémiai módosítót, a kalibráló oldatokban azonban  $\text{KMnO}_4$ -tal stabilizálták a higanyt. A Hg abszorpciós jelét háttérabszorpció követte, amely nem volt nagy és jól elvált a specifikus abszorpciótól.

Resano és munkatársai [99] a LS-GFAAS és a HR-CS-GFAAS teljesítőképességét hasonlították össze polimerek higanytartalmának meghatározásával. Rövid, pirolízis nélküli hevítési programmal, kémiai módosító nélkül végezték a méréseket. A kalibráló oldatokban  $\text{KMnO}_4$ -tal stabilizálták a higanyt. A négyféle vizsgált polimer közül a polisztirolra csak a HR-CS-GFAAS adott pontos eredményeket. A HR-CS-GFAAS-sal kb. négyszer jobb kimutatási határt és szélesebb dinamikus tartományt értek el.

A HR-CS-GFAAS-t alkalmazták légköri aeroszolminták Pd- [63], Eu-, Mo-, Sb- [100] tartalmának szilárdmintás meghatározására is.

A SS-GFAAS-t többnyire akkor alkalmazzák, ha egy speciális analitikai feladat a rutinszerűen alkalmazott oldatos GFAAS-sal nem oldható meg, vagy az adott helyzetben a SS-GFAAS valamiért előnyösebb az oldatos módszernél. Ilyen eset a fel nem tárható vagy csak nehezen oldatba vihető minták elemzése [59, 66, 73, 80, 84, 88], a rendkívül kis koncentrációk meghatározása [63, 64, 72, 84-86] és amikor a rendelkezésre álló minta mennyisége kevés ahhoz, hogy a méréshez

ellegendő oldatot lehessen belőle készíteni [60, 62, 63, 93, 100]. Különleges eset a hajszálak hossza mentén végzett elemzés [60, 62, 93], amellyel rekonstruálható egy adott fém szervezetbe kerülésének időbeli lefutása, ezáltal a környezeti vagy a munkahelyi szennyezés, illetve bizonyos mérgezőes bűncselekmények is. Az SS-GFAAS-t gyorsasága és olcsósága miatt sikerrel alkalmazták szűrő módszerként, nagyszámú minta ellenőrzésekor [57, 98], valamint növényolajok elemzésére, melyek pipettázása reprodukálhatatlannak bizonyult, ezért bemérésüket tömegméréssel végezték [91].

A Fe és a Mn SS-GFAAS-sal elért kimutatási határait és az alkalmazott elemzővonalakat a 2.41 és a 2.42 táblázatok foglalják össze. Mindegyik idézett eredmény LS-GFAAS technikával született. A Fe meghatározására főleg a 248,3 nm-es elemzővonalat használták, ekkor a kimutatási határok 1,7-6 ng/g közöttiek. A Mn meghatározása szinte kizárólag a 279,5 nm-es vonalon történt, a kimutatási határok zöme 0,05-0,5 ng/g közötti. A Fe és a Mn kimutatási határai között is akad egy kivétel, amely egy vagy több nagyságrenddel nagyobb a többinél. Ez más elemzővonal használatával, illetve kisebb maximális bemérhető mintatömeggel magyarázható.

**2.41. táblázat Szakirodalomban található SS-GFAAS elemzővonalak és kimutatási határok vasra**

Hullámhossz (nm)	Kimutatási határ (ng/g)	Referencia
248,3	2	[86]
248,3 és 252,3	4	[72]
248,3 és 302,1	4	[87]
248,3	1,7	[64]
248,3 és 248,8	6	[88]
344,1	714	[83]

**2.42. táblázat Szakirodalomban található SS-GFAAS elemzővonalak és kimutatási határok mangánra**

Hullámhossz (nm)	Kimutatási határ (ng/g)	Referencia
279,5	0,09	[85]
279,5	0,5	[86]
279,5	0,05	[72]
279,5	0,12	[87]
279,5	0,07	[64]
279,5 és 279,8	7	[88]

## **2.5. A grafitkemencében fellépő memóriahatás és annak csökkentése halogénezéssel**

A memóriahatás [43] nem-spektrális zavaróhatás, vagyis a GFAAS mérés során a meghatározandó elem kemencében jelenlévő szabad atomjainak a mennyiségét befolyásolja. Lényege, hogy a meghatározandó elem egy része a kemencében marad és a soron következő mérések folyamán az analitikai jelet megnöveli, ami mérési pontatlanságot okoz. Jellemző tünete az elhúzódás („tailing”), amikor a tranziens jel nagyon lassan, esetleg egyáltalán nem cseng le az atomizáció ideje alatt [15]. A memóriahatás fellépése úgy állapítható meg, hogy a meghatározandó elemet tartalmazó mintával elvégzett mérési sorozat után vak méréseket végzünk. A vak mérésekre kapott abszorbanciaértékek a memóriajelek. Ezek integrált abszorbanciája elvileg 0 s, ha nincs jelen memóriahatás. Amennyiben a memóriajelek tranziensek és integrált abszorbanciájuk nagyobb, mint 0 s, memóriahatás lép fel a mérések során.

A memóriahatásnak több oka lehet. Az egyik a végein fűtött grafitkemencében a cső hidegebb végein történő kondenzáció a pirolízis, illetve az atomizációs lépés során [15, 38]. Az így keletkező részecskefelhő a memóriahatáson túl spektrális zavaróhatást is okoz, mert a szórt fény arányát növeli [38]. A másik lehetséges ok, hogy a meghatározandó elem nem párolog el [15, 41]. A nehezen párologó elemek, pl. alkáliföldfémek, ritkaföldfémek, az alkalmazott nagy hőmérsékleteken reakcióba lépnek a grafitkemence anyagával és karbidokat képeznek. A képződött karbidok a GFAAS-ban alkalmazható legnagyobb kihevítési hőmérsékleteken nem, vagy csak részben párologtathatók el.

A memóriahatás kiküszöbölésére, illetve csökkentésére többféle megoldás létezik. A nehezen párologó elemek grafittal való reakciója a legegyszerűbben úgy előzhető meg, ha fém-, vagy fémmel bevont kemencét és fém platformot használunk, mivel így a minta nem érintkezik grafittal [15]. Ilyen célokra többnyire Ta-t, W-ot és Mo-t alkalmaznak. A fémkemencékkel jelentős javulást lehet elérni az alkáliföldfémek és a ritkaföldfémek meghatározásában. A többi elem esetében azonban semmilyen előnnyel nem jár a fémkemence használata. A fémkemencék a grafitkemencékhez képest nagyon nagy felfűtési sebességekkel jellemezhetők, ami számottevően növeli a csúcsabszorbancia nagyságát. Ugyanakkor a csúcsok rendkívül keskenyek, ami kiértékelési nehézségekhez vezet. Ennél is nagyobb probléma, hogy bár a minta karbidot nem tud képezni a fémkemence anyagával, ötvözeteket, illetve intermetallikus vegyületeket igen. Biológiai minták elemzésekor karbidképződés is végbemegy. A sorozatos felfűtések hatására a

fémkemencék anyaga átkristályosodik, ezért élettartamuk még ötvözet- és karbidképzési reakciók hiányában is korlátozott. Mindezek miatt a fémkemencék használata nem terjedt el széles körben.

A végein fűtött kemencében, a csővégeknél végbemenő kondenzáció hatékonyan csökkenthető kis sebességű öblítőgáz-áramlás, „mini-flow” atomizáció közbeni alkalmazásával [38]. Ez a jel nagyságot közel felére csökkenti, de sokszor előnyös a gázáramlás-megszakításos üzem módhoz képest.

A THGA hőmérséklet-eloszlása sokkal egyenletesebb, mint a végein fűtött kemencéé [15]. A közel izoterm körülményeknek köszönhetően a kondenzáció sokkal kisebb mértékű a THGA-ban. A nehezen párolgó elemek elpárologtatásához és atomizációjához pedig jóval kisebb hőmérséklet is elegendő, amelyen a karbidképződési reakciók még nem mennek végbe jelentős mértékben. Ezért a THGA-val az alkáliföldfémek és a ritkaföldfémek szinte memóriahatás nélkül meghatározhatók.

A végein fűtött grafitkemencében a nehezen párolgó elemek meghatározásakor memóriahatás lép fel [15], amely csökkenthető olyan kémiai módosítással, melynek során a meghatározandó elem illékonyosságát megnöveljük. A fémek halogenidjei többnyire illékonyabbak, mint oxidjaik és karbidjaik, ezért a halogénezés megoldást jelenthet. Az 1930-as években már alkalmaztak halogénnel segített hőkezelést szén és grafit tisztítására, tiszta elektródanyagok előállítására céljából [101, 102]. A halogénezésre klórgázt és  $\text{CCl}_4$ -gőzöket használtak. A  $\text{CCl}_4$ -gőz szobahőmérsékleten nem korrozív, kezelése és alkalmazása jóval egyszerűbb, mint a halogén-gázoké [24].

A felfűtött grafitkemence in situ tisztítására először 1974-ben használtak Ar öblítőgázhoz kevert  $\text{CCl}_4$ -gőzt [103]. A módszert annak a már ismert eljárásnak az analógiájára dolgozták ki, amely szerint szénhidrogének, jellemzően petroléter in situ pirolízisével a grafitkemence pirolitikus grafitrétege regenerálható. A tisztításon túl a  $\text{CCl}_4$ -gőz használható arra is, hogy a kis illékonyosságú mintakomponensek elpárolgását segítse. Ehhez azonban olyan koncentrációban szükséges a  $\text{CCl}_4$ -gőz, hogy az az elpárolgott minta gázfázisú atomizációját gyakorlatilag megakadályozza. További probléma, hogy a  $\text{CCl}_4$  bomlásakor keletkező korom nagy háttérabszorbanciát okoz. Ezek a zavaróhatások azonban sokkal kisebb hátrányt jelentenek ETV-ICP-OES technika alkalmazása esetén [104]. Elsőként Kirkbright és Snook alkalmazott halogénezést az ETV-egységen belül: 0,1 v/v%  $\text{CCl}_4$ -gőzt, illetve  $\text{CHF}_3$ -t keverték az Ar hordozógázhoz Zr, B, Mo, Cr és W elpárologtatásakor. Ív emissziós spektrometriában a minta elpárolgása levegő-atmoszférában, grafit-elektrodról nem teljes, de halogénezéssel teljessé tehető [105]. Kántor és munkatársai  $\text{CCl}_4$ -gőzt, valamint  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ -t használtak gázfázisú halogénezőszerként, de vizsgálták szilárd adalékok hatását is. Ezek adagolása jóval könnyebb és

egyszerűbb, mint a gázoké, de csak szakaszosan, a mintabevitelkor lehetséges. A szilárd halogénezőszerek az első 10-20 másodpercben nagy halogénkoncentrációt okoznak, ezután azonban hatástalanok. Ezzel szemben a gázfázisú adalékok folyamatosan az elpárolgató egységbe vezethetők, koncentrációjuk a mérés végéig fenntartható, így folyamatosan tudnak halogénezní. A szerzők a  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  bevitelét kereskedelmileg kapható gázpalackból oldották meg, a  $\text{CCl}_4$ -gőz bevezetésére maguk készítettek eszközt. Az ívhez vezetett gázt egy termosztált gázmosón vezették keresztül, amely folyékony  $\text{CCl}_4$ -ot tartalmazott. A gázt nem buborékolatták át a  $\text{CCl}_4$ -on, hanem a folyadékfelszín fölött, attól meghatározott magasságban vezették a gázmosóba. A hatékony termosztálás érdekében a  $\text{CCl}_4$ -ot mágneses keverővel kevertették. A halogénezés következtében a GFAAS-ban tapasztalt zavaróhatások sokkal kisebb mértékben befolyásolták az ív emissziós spektrometriás méréseket. Az ívnél és az ICP-nél kisebb hőmérsékletű kémiai lángban azonban jelentős zavaróhatások lépnek fel, ha az ETV-FAAS technikában alkalmazzák a halogéneezést [106]. Az ETV-ICP-MS-ben a halogén és a halogénezőszer egyéb bomlástermékei hozzájárulhatnak a poliatomos izotópzavarás növekedéséhez [24, 107, 108]. Így elvész az elektrotermikus mintabevitel egyik előnye a pneumatikus porlasztáshoz képest. Goltz és munkatársai ritkaföldfémek ETV-ICP-MS meghatározásakor előnyösnek találták a halogéneezést, amely a karbidképződés visszaszorításán túl a mintatovábbítás hatékonyságát is növelte [109].

A halogéneezéssel kombinált kihevítés tehát hatékony módszer a nehezen párolgó minták elpárolgztatására és a grafitkemencén alapuló technikák közül az ETV-ICP-OES-ban okozza a legkisebb hátrányos hatásokat. Ezért nem meglepő, hogy a halogéneezéssel foglalkozó tanulmányok jelentős része ezzel a technikával készült [104, 110-128]. Halogénezőszerként jellemzően  $\text{CCl}_4$ -ot, különféle freonokat, vagy teflon szuszpenziót használtak. A széntartalmú adalékok, pl. a  $\text{CCl}_4$ , a mintatovábbítás hatékonyságát is növelik az ETV-t alkalmazó kapcsolt technikákban, mert a belőlük keletkező koromrészecskék (melyek a GFAAS-ban spektrális zavaróhatást okoznak [104]) segítik az aeroszolképződést [112]. A grafitkemencében az illékony halogenideket képző elemek elpárolgási hőmérsékletét elsődlegesen a halogénezőszer bomlási hőmérséklete határozza meg, a keletkező halogenid illékonyága csak másodlagos [24, 112]. Ez a hőmérséklet  $\text{CCl}_4$  esetén 500-600 °C, így már közepes hőmérsékleten, 700 és 1200 °C között is gyorsan, egyidejűleg elpárolgathatók az átmenetifémek. Az alkáliföldfémek és a ritkaföldfémek halogenidjei kb. 2200 °C-ig párolognak el és a kloridok illékonyabbak a fluoridoknál. A publikációkban [110-127] több, nehezen párolgó mintafajtát vizsgáltak:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TaC}$  és  $\text{WC}$  porokat, valamint üledék-, közet- és talajmintákat. Ezeken kívül a jóval illékonyabb  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  optikai egykristályt is tanulmányozták [128]. A vizsgált mintákból nehezen

párolgó (pl. Zr, B, Mo, Cr, W, V, Ti, Al, Yb, Er) és illékonyabb (pl. Zn, Cd, Cu, Mn, Fe, Pb) elemeket is sikeresen meghatároztak.

Matousek és Powell szénrúd atomizálóval végzett atomabszorpciós méréseket [129]. V és Cr memóriajeleit mérték úgy, hogy előzetesen klórgázt tartalmazó argonban hevítették ki az atomizálót. Kimutatták, hogy a vizsgált elemek oxidjainak klórozása sokkal gyorsabb, mint a karbidoké. A karbidok nagy hőmérsékletű pirolízis során keletkeztek. Termodinamikai számítások szerint az oxidok halogénezéséhez szükséges a szén jelenléte és  $\text{Cl}_2$  molekulák a reaktív specieszek. Ezzel szemben a karbidok klórozása nagyobb hőmérsékleten megy végbe és szabad Cl atomok a reaktív specieszek. A hőmérsékletet  $2300\text{ }^\circ\text{C}$  fölé emelve egyre nagyobb mértékű a  $\text{VCl}_4$  és a  $\text{CrCl}_3$  disszociációja, ezzel párhuzamosan pedig a karbidképződés is egyre számottevőbb.

A halogénezést a GFAAS-ban is alkalmazzák [103, 114, 125, 130-139]. E publikációk többségében halogénezőszerként freonokat [114, 131, 132, 134, 136-139] használtak. Kevésbé jelentős a teflon szuszpenzió [125, 135] és halogénsók [133, 137] alkalmazása szilárd halogénezőszerként, valamint a  $\text{CCl}_4$  használata [103, 130, 134]. A vizsgált minták között könnyen és nehezen párolgóak is vannak, előbbire példa a víz, vérszérum, növényi részek vagy emberi haj, utóbbira a nagy tisztaságú Al és a Mo-alapú anyagok. Ezekből nehezen párolgó (pl. Ti, Mo, Cr, Yb, Dy, V) és közepes illékonyosságú (pl. Fe, Mn, Cu) elemeket is sikeresen meghatároztak.

A szilárd halogénezőszerek közül a  $\text{BaF}_2$  és az  $\text{NH}_4\text{F}$  [133, 137] Ti és Mo meghatározása során kismértékben növelték az érzékenységet, de jelentős háttérabszorbananciát okoztak, a memóriahatást pedig gyakorlatilag nem csökkentették. A teflon szuszpenzió [125, 135] Cr, Mo és Yb meghatározása során csökkentette a mátrix-zavaróhatást, a Cr esetében visszaszorította a karbidképződést és növelte az érzékenységet. Mo és Yb meghatározásakor azonban a fluorozás nem javította az érzékenységet.

A freonok alkalmazhatóak GFAAS meghatározáskor a pirolízis [138] vagy az atomizációs [131, 132] lépésben is. Scaccia és Zappa vasat határozott meg nagy tisztaságú alumíniumból [138]. A pirolízis során  $\text{CHF}_3$ -t tartalmazó argongázzal öblítették a grafitkemencét, mely reagált az Al mátrixszal és elősegítette annak szelektív elpárolgását. Asfaw és Wibetoe titánt határozott meg többféle anyagból [131]. Az atomizációs lépésben  $\text{CHF}_3$ -t tartalmazó argont vezettek a grafitkemencébe. Ez jelentősen csökkentette a memóriahatást, de jelcsökkenést is okozott, feltehetően a keletkezett  $\text{TiF}_4$  nem atomizálódott teljes mértékben. A jelcsökkenés ellenére a kimutatási határ javult, mert a memóriahatás nagymértékű csökkenése miatt jobb lett a mérés precizitása, így csökkent a vakok szórása. Heinrich és Matschat krómot, titánt, molibdént



és vanádiumot mért THGA kemencében és memóriahatást tapasztalt [132]. Ennek csökkentésére a szerzők háromféle freont próbáltak ki, melyeket az atomizációs lépésben az Ar öblítógázhoz keverve juttattak a kemencébe. Mindegyik freon hatékonyan csökkentette a memóriahatást, ugyanakkor jelcsökkenést okozott. Ezért a többi lépésben belső gáznak és az összes lépésben külső gáznak hidrogént tartalmazó argont használtak. A  $H_2$  a halogénfelesleggel reagálva növeli az érzékenységet. Az atomizációs lépésben végzett halogénezésnek tehát mindkét esetben jelcsökkentő hatása volt [131, 132].

A freonok és a  $CCl_4$ -gőz azonban nemcsak a mérés közben, hanem utána, a tisztítási lépés során is bevezethető a grafitkemencébe [103, 130, 131, 134, 136, 139]. Kántor és munkatársai [103] a felfűtött grafitkemence in situ tisztítása céljából az Ar öblítógázhoz kevert  $CCl_4$ -gőzt vezettek a kemencébe. Welz és Schlemmer  $CHF_3$ -t vezetett a grafitkemencébe egy utólagos tisztítási lépésben, a kemencében maradt Mo eltávolítása céljából [139]. Ez lehetővé tette a tisztítási lépés hőmérsékletének csökkentését, meghosszabbítva a grafitcső élettartamát. Docekal és Krivan nagytisztaságú, Mo-alapú anyagok szennyezőelemeit határozta meg [134]. A kemencében maradt Mo mátrix eltávolítását egy módosított tisztítási lépésben az öblítógázhoz kevert  $CCl_4$ -gőz, illetve  $CF_4$  bevezetésével oldották meg. A tisztítási lépésben keletkezett halogénezett termékek egy része azonban a grafitkemencében maradt és a következő mérések során jelcsökkenést okozott. Ezért az atomizációs lépésben a szerzők hidrogént tartalmazó öblítógázt vezettek a kemencébe. A  $CF_4$  esetében a  $H_2$  bevezetése hatékonyan csökkentette az adszorbeált halogénezett termékek miatti zavaróhatásokat, csaknem minden meghatározott elem esetében 100% körüli visszanyerést („recovery”) eredményezett. A  $CCl_4$  esetében a visszanyerés a meghatározott elemek többségénél jelentősen elmaradt a 100%-tól. Knutsen és Wibetoe szérumból határozott meg Dy-ot [136]. A memóriahatást hatékonyan csökkentette a tisztítási lépésben az Ar öblítógázhoz hozzákevert  $CHF_3$ . Bencs és munkatársai ritkaföldfémek memóriahatását csökkentették  $CCl_4$ -os halogénezéssel [130]. A  $CCl_4$ -ot azonban nem gőz formájában vezették a grafitkemencébe, hanem folyékony formában pipettázták bele, majd, mivel a bepipettázott  $CCl_4$  jóval több volt a szükségesnél, részlegesen elpárologtatták. Ezután a kemencében maradó  $CCl_4$  egy nagy hőmérsékletű tisztítási lépésben reagált az adszorbeált ritkaföldfémekkel.

A széntartalmú halogénezőszerek használatakor a pirolitikus grafitréteg megújul, regenerálódik, így a grafiteszközök élettartama meghosszabbítható [24, 112, 118]. A freonok használatának tilalma miatt azonban kérdéses a jövőbeni hozzáférhetőségük [24]. Ez a probléma nem érinti a  $CCl_4$ -ot, így az továbbra is használható. Rákkeltő tulajdonsága miatt azonban célszerűnek tűnik a  $CCl_4$  helyettesítése valamely más, kevésbé toxikus vegyülettel.

A memóriahatás tehát hatékonyan csökkenthető egy módosított tisztítási lépéssel, mely során szénttartalmú halogénezőszert juttatunk a grafitkemencébe. Erre a célra megfelelőek a freonok vagy a  $\text{CCl}_4$ -gőz, amelyeket az Ar öblítőgázhoz többnyire 1-5 v/v% arányban keverve vezetnek be a kemencébe. A  $\text{CCl}_4$  bejuttatható folyadék formájában, pipetázva is. Ennek előnye, hogy a kivitelezése jóval egyszerűbb, nem szükséges hozzá a kemence gázbevezető rendszerének átalakítása. Előfordulhat, hogy tisztítás után a kemencében halogénezett termékek maradnak, melyek a következő mérésnél jelcsökkenést okoznak. A szénttartalmú halogénezőszerek felhasználhatóak a pirolitikus grafitréteg regenerálására is.

## 2.6. A vizsgált elemek és mátrixok viselkedése a grafitkemencében

A Mn grafitkemencében végbemenő atomizációjára két alternatív mechanizmust feltételeznek [15]. Kis felfűtési sebesség és nagy tömegű Mn hevítése, elpárolgása és atomizálása esetén be tud állni a gázfázisú és a szilárd MnO egyensúlya, ezért a Mn atomos formában párolog el a kemencébe bemért mangánvegyület felületéről:

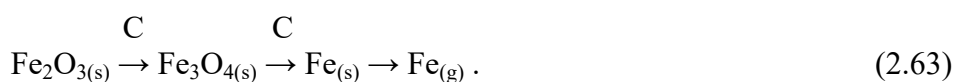


Nagy felfűtési sebesség és kis mangántömeg esetén az MnO egyensúlya nem alakul ki, így a szilárd MnO elpárolog anélkül, hogy disszociálna, majd az atomizáció az oxid disszociációjával megy végbe:



Végein fűtött grafitkemencében,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  módosítóval az optimális pirolízishőmérséklet 1400 °C, az optimális atomizációs hőmérséklet 2200 °C. Ha kloridzavarás lép fel, az az atomizáció során veszteségekhez vezet. A kloridzavarás aszkorbinsav vagy aszkorbinsav- $\text{NH}_4\text{NO}_3$  keverék alkalmazásával kiküszöbölhető. STPF körülmények között a Mn zavaróhatásoktól mentesen meghatározható gyakorlatilag bármilyen típusú mintából. A leggyakrabban használt elemzővonal a  $\lambda=279,5$  nm, illetve a 279,5/279,8/280,1 nm triplet, ezen a karakterisztikus tömeg  $m_0=2$  pg körüli.

A Fe atomizációjának vizsgálata során  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ -ot,  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ -ot és  $\text{Fe}_{(s)}$ -at azonosítottak a grafitkemencében [15]. A javasolt mechanizmus szerint az oxidokat a grafitkemence szénje redukálja elemi fémmé, mely ezután szublimál:



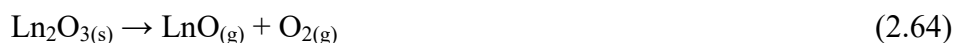
Végein fűtött grafitkemencében,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  módosítóval az optimális pirolízishőmérséklet 1400 °C, az optimális atomizációs hőmérséklet 2400 °C. STPF körülmények között zavaróhatások fellépése nem várható. A Fe az egyik leggyakoribb elem a Földön, ezért viszonylag nagy koncentrációban is előfordulhat légköri aeroszolokban. Ennek következtében Fe

meghatározásakor fokozott a minta elszennyeződésének veszélye. A leggyakrabban használt elemzővonal a  $\lambda=248,3$  nm, ezen a karakterisztikus tömeg  $m_0=5$  pg körüli.

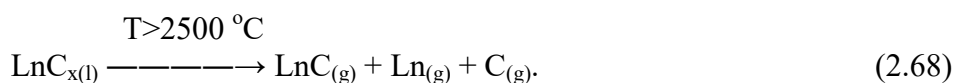
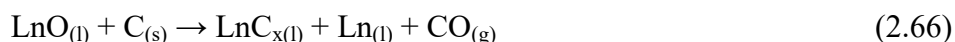
A Fe és a Mn SS-GFAAS meghatározásával foglalkozó publikációkban [64, 72, 83, 85-88] Fe meghatározásakor 600-1450 °C pirolízishőmérsékletet és 2600-2800 °C atomizációs hőmérsékletet, Mn meghatározásakor 840-1450 °C közötti pirolízishőmérsékletet és 2100-2700 °C atomizációs hőmérsékletet alkalmaztak.

A ritkaföldfémek nehezen párolgó elemek, a grafitkemence anyagával hőstabil, sószerű karbidokat képeznek [15, 41]. Végein fűtött kemencében az atomizáció hatékonysága rossz, ezért a mérés érzékenysége kicsi és memóriahatás lép fel. Az Er legfontosabb elemzővonalai a  $\lambda=400,8$  nm, 415,1 nm, 389,3 nm, 408,8 nm, 393,7 nm, 460,7 nm, 390,6 nm és 402,1 nm. A Nd legfontosabb elemzővonalai a  $\lambda=492,5$  nm, 463,4 nm, 471,9 nm és 489,7 nm. Végein fűtött kemencében, ha az atomizáció a kemence faláról történik, az Er és a Nd esetében is 2650 °C az optimális atomizációs hőmérséklet. A karakterisztikus tömeg az Er esetében  $m_0=70$  pg, a Nd esetében  $m_0=1800$  pg.

Goltz és munkatársai a ritkaföldfémek elpárolgását vizsgálták GFAAS és ETV-ICP-MS technikákkal [109]. Mindkét technikával azonos, vagy nagyon közeli megjelenési hőmérsékletet kaptak ugyanarra az elemre az összes ritkaföldfém esetében. Az elpárolgási és az atomizációs görbék többségének ugyanakkora volt a meredeksége a megjelenési hőmérséklet és kb. 2500 °C között. 2500 °C fölött az elpárolgási görbék meredeksége drámaian nő és sokkal nagyobb az atomizációs görbéénél. A szerzők ebből arra következtettek, hogy 2500 °C alatt egyféle speciesz párolog, amely a ritkaföldfém monoxidja, az atomok pedig ennek disszociációjával képződnek:



2500 °C fölött főleg molekuláris specieszek párolognak:



A (2.64)-(2.68) egyenletekben Ln = ritkaföldfém és x = 1 vagy 2.

A szerzők igazolták, hogy a memóriahatást a karbidképződés okozza. A ritkaföldfémek interkalációját nem valószínűsítik. 2500 °C alatti atomizációs hőmérséklet alkalmazásával a karbidképzés megelőzhető, de a ritkaföldfémek oxidjai nem elég illékonyak. Néhány elem, köztük az Er és a Nd atomizációs és elpárolgási görbéi nem érnek el maximumot. Ez azt jelenti, hogy a grafitkemencében elérhető 2650 °C-nál nagyobb hőmérséklet szükséges a teljes elpárologtatásukhoz. Az Er megjelenési hőmérséklete 2150 °C, a Nd-é 2300 °C.

Byrne és Carambassis a Nd elpárolgását és atomizációját vizsgálta [140]. A Nd GFAAS és ETV-ICP-MS megjelenési hőmérséklete egyaránt 2200 °C. Az atomizációs görbe emelkedik 2400 °C -ig, ezt kb. 2700 °C -ig egy plató követi, majd egy újabb emelkedő szakasz kezdődik. A görbe nem ér el maximumot 2650 °C-ig, tehát marad a kemencében el nem párolgott anyag az atomizációs lépés után. Az ETV-ICP-MS-ben 2400 °C és 2700 °C között látható a  $\text{NdO}^+$  jele. A szerzők szerint 2700 °C-ig oxid, 2700 °C fölött karbid formából atomizálódik a Nd.

Bencs és munkatársai Er és Nd adalékelemeket határoztak meg  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  optikai egykristályból [128, 141]. Ehhez különböző közegekben vizsgálták az Er és a Nd párolgását a Welz-féle előkezelési és atomizációs görbék felvételével: mátrixot tartalmazó és nem tartalmazó salétromsavas, illetve sósavas oldatokban, valamint mátrixot és triammónium-citrát (TAC) módosítót tartalmazó sósavas oldatban. Az Er optimális pirolízishőmérséklete  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  mátrixot tartalmazó salétromsavas oldatban 1900 °C, mátrixot és TAC-ot tartalmazó sósavas oldatban 1500 °C, a többi esetben 1700 °C volt. A Nd optimális előkezelési hőmérséklete mátrixot tartalmazó salétromsavas oldatban 2000 °C, a többi esetben 1500 °C volt. Mindkét elem megjelenési hőmérséklete 2100 °C és 2300 °C között volt. Az atomizációs görbék egyik esetben sem értek el platót. Mátrixot tartalmazó salétromsavas és sósavas oldatban az Er atomizációs tranziensei különbözőek. Salétromsavas oldatban a jel elhúzódó és lassan cseng le, ezért hosszabb integrálási idő alkalmazása szükséges. Ezzel szemben a sósavas oldatban a tranziens jel gyorsabban megjelenik, nem elhúzódó és nagyobb a csúcsabszorbancia, ami a gyorsabb mintaelpárolgásra utal. Oxosavakat tartalmazó oldatokból mérve az analitikai jel kisebb, mint a sósavas oldatból kapott. E tapasztalatokból a szerzők arra következtetnek, hogy a salétromsavas oldatokban jelentős mértékű karbidképződés megy végbe, a sósavas oldatokban azonban a karbidképződés visszaszorul, ezért analitikai szempontból előnyösebb a sósavas oldatok használata. Sósavas oldatban a  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  mátrix a koncentráció növelésével jelcsökkentő hatást fejtett ki. A TAC adagolása ezt megszüntette, ezenkívül a háttérabszorbancia is jelentősen csökkent a hatására. Így a folytonos színeképű wolfram-halogenid háttérkorrektor lámpa is megfelelő volt a mérésekhez. A „mini-flow” (40 cm<sup>3</sup>/min) alkalmazásával a mérések szórása kb. a felére csökkent. A kristályminták elemzését TAC-ot tartalmazó sósavas oldatokból végezték.

Az előkezelési hőmérséklet 1400 °C, az atomizációs hőmérséklet 2650 °C volt. A kalibrációt vizes oldatokkal végezték, mátrixillesztésre nem volt szükség. A karakterisztikus tömeg, a kimutatási határ, a szilárd kristályra vonatkozó kimutatási határ és a kalibráló egyenes meredeksége az Er esetében rendre 42 pg, 4,9 µg/L, 0,78 µg/g és 0,349 s L/µmol, a Nd esetében rendre 320 pg, 131 µg/L, 21 µg/g és 0,0395 s L/µmol.

Az Er és a Nd meghatározása során tehát a karbidképzés és a memóriahatás okoz problémát. Nagy, akár 1500 °C előkezelési hőmérséklet is alkalmazható, az atomizációhoz 2650 °C javasolt. Előnyösnek bizonyult a sósavas közeg és a TAC módosító alkalmazása, valamint a „mini-flow”. Az atomizációs görbék azonban még ilyen körülmények között sem érnek el platót, tehát marad a kemencében el nem párolgott Er, illetve Nd.

Bencs és munkatársai feltárt és szilárd Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub> mátrix elpárolgását vizsgálták ETV-ICP-OES technikával [128, 141]. Eredményeik szerint a sósavban oldott Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub> kloridok (BiCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>) és oxidok (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>) formájában is párolgathat, attól függően, hogy az oldatban jelenlévő kloridoknak van-e idejük elhidrolizálni. Nagy felfűtési sebességek alkalmazása esetén a szerzők kloridok párolgását valószínűsítik. Mind a szilárd, mind az oldott Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub> párolgása 800 °C -on vagy kevéssel afölött kezdődik és 900 °C körül válik jelentős mértékűvé. 1200 °C hőmérsékleten a mátrix teljes mértékben elpárologtatható, de gyakorlatilag 1000 °C alkalmazása is elegendő, ha megfelelően megnövelik az elpárologtatási időt.

A LiNbO<sub>3</sub> kihevítése során keletkezhetnek Li- és Nb-vegyületek. A Li illékony, meghatározásához kémiai módosítók szükségesek, melyek stabilizálják [15]. A kemencében maradvány nagy hőmérsékleten karbidképző [15, 41]. A Nb nehezen párolgó, karbidképző elem [15, 41, 86]. Huang és Krivan nagytisztaságú Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> szennyezőit határozták meg SS-GFAAS technikával, melyhez legfeljebb 6 mg mintát mértek be [86].

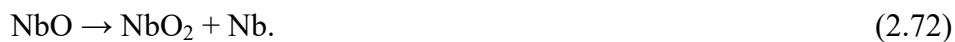
A Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reagál a grafitplatform anyagával:



Mielőtt a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elérné az 1460 °C -os olvadáspontját és párologni kezdene, szuboxidokra disszociál:



A keletkezett szuboxidok elpárolognak, a NbO egy része diszproporcionálódik a párolgás során:



A reakciókban elemi Nb képződik, amely nagy, 2468 °C-os olvadáspontja miatt nem párolog el, hanem kirakódik a platformra. Ez nem-spektrális zavaróhatást okozott, mert erősen kötötte a meghatározandó elemeket, amelyek így nem párologtak el teljes mértékben. A Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bomlása során keletkező O<sub>2</sub> szintén nem-spektrális zavaróhatást okozott, mert viaszorította a meghatározandó elemek oxidjainak disszociációját, csökkentve ezzel szabad atomjaik számát. A kemence gázterében jelenlévő szuboxidok  $\lambda < 400$  nm hullámhosszúságú elemzővonalak esetén spektrális zavaróhatást okoztak. Azok az elemek, melyek atomizációs hőmérséklete  $T \leq 2200$  °C, illetve elemzővonala  $\lambda > 400$  nm, zavaróhatások fellépése nélkül meghatározhatóak voltak. Zavaróhatások fellépése esetén, így Fe és Mn meghatározásakor a pirolízis során metánt vezettek a kemencébe és a mátrixot NbC-dá alakították, mely az atomizációs lépésben is a platformon maradt.

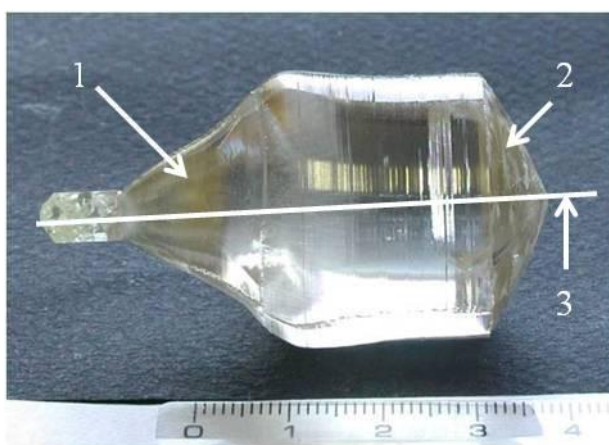
A LiNbO<sub>3</sub> olvadáspontja összetételtől függően 1200-1250 °C körüli [5], ez jóval kisebb, mint a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reakcióihoz és elpárolgásához szükséges hőmérsékletek. Érdekes, az elemzés szempontjából is fontos kérdés, hogy a szilárd, illetve a feltárt LiNbO<sub>3</sub>, milyen kémiai formában és hőmérsékleten távozik a grafitkemencéből.

### 3. Vizsgálati módszerek

#### 3.1. Kísérleti körülmények

##### 3.1.1. Kristályok

A munkám során felhasznált optikai minőségű egykristályok növesztését kollégáim végezték intézetünk Kristálynövesztő Laboratóriumában. A sztöchiometrikus  $\text{LiNbO}_3$  kristályokat  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  és  $\text{K}_2\text{CO}_3$  tartalmú fluxból növesztették [4]. A  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  kristályokat  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  és  $\text{TeO}_2$  alapanyagokból növesztették Czochralski módszerrel [2]. A kristályok adalékolása céljából az adalékelem oxidját adták a kiindulási anyagokhoz a növesztés előtt. A 3.1. ábrán látható egy, a kutatócsoportunk által növesztett kristály és annak részei, valamint a kristály hozzávetőleges méretei.



3.1. ábra Egy, az MTA Wigner FK SZFI-ben növesztett optikai egykristály;  
1: teteje, 2: alja, 3: növesztési tengely.

##### 3.1.2. Mintaelőkészítés

A mintavétel során a növesztett kristályok különböző részeiből gyémántélű vágókoronggal vágtak szeleteket a növesztési tengelyre merőlegesen. A kb. 1-2 g tömegű kristályszeleteket etanolban és acetón-etanol elegyben mostuk, majd száradás után achátmozsárban elporítottuk. A keresztszennyeződések elkerülése céljából mindkét fajta kristály



porításához a kristály saját mozsarát használtuk, amely kizárólag  $\text{LiNbO}_3$ , illetve  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  porítására szolgált. Az elporított minták tárolása tiszta, zárható, feliratozott műanyag vagy üvegedényekben történt.

Szilárdmintás mérésekhez további mintaelőkészítést nem végeztünk. Oldatos mérésekhez a kristálymintákat feltártuk. A feltárásokhoz, hígításokhoz, kalibráló és egyéb oldatok elkészítéséhez kizárólag analitikai tisztaságú, vagy annál jobb minőségű vegyszereket, illetve kétszer desztillált vizet használtunk. Mindegyik mintából 3 párhuzamos bemérést tartunk fel. A műszeres mérések során ezek mindegyikét elemeztük, az eredményeket a párhuzamos bemérések eredményeinek átlagolásával számítottuk ki. A beméréseket kalibrált elektronikus analitikai mérlegen végeztük.

A  $\text{LiNbO}_3$  kristályok feltárásához körülbelül, de pontosan 0,147 g elporított mintát mértünk be Pt tégelybe. Ehhez 2 g KCl-ot, majd vegyifülke alatt 2 mL cc. (96 m/m %-os)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -at adtunk. Ekkor heves reakció ment végbe, mely során a tégelyből füst távozott. Ezután a tégelyt Bunsen-égő fölött hevítettük, miközben fehér füst távozott belőle. Amikor az oldadék átlátszóvá és homogénné vált, a hevítést befejeztük és hagytuk lehűlni a tégelyt. Eközben az oldadék megszilárdult. A tégelybe 10 mL 8 mol/L koncentrációjú HF, vagy 10 mL 1 mol/L koncentrációjú TAC (triammónium-citrát) oldatot öntöttünk, majd a tégelyt vízfürdőre tettük. A szilárd anyag feloldódása után a Pt tégely tartalmát 100 mL térfogatú polietilén mérőlombikba mostuk át.

A Pt tégelyeket, melyekből összesen 4 db állt rendelkezésünkre, minden egyes feltárás után ioncserélt vízben előblögettük, majd 6 mol/L koncentrációjú sósavban kifőztük. Ezután a tégelyeket ioncserélt, majd kétszer desztillált vízben elmosogattuk és lombikszárító szekrényben megszáritottuk. A következő feltáráshoz a mintát tiszta, száraz, szobahőmérsékletű tégelyekbe mértük be.

A  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  kristályok feltárásához körülbelül, de pontosan 0,782 g elporított mintát mértünk be műanyag főzőpohárba. Mivel a  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  sósavban oldódik [141, 142], 5 mL cc. HCl-ban oldottuk fel, majd a főzőpohár tartalmát 50 mL térfogatú polietilén mérőlombikba mostuk át. Ezután a mintákhoz 2,5 mL 1 mol/L koncentrációjú TAC oldatot adtunk.

A TAC szerepe a  $\text{LiNbO}_3$  kristályok elemzésekor a megömlesztett minta oldatba vitele és oldatban tartása. A  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  kristályok GFAAS elemzésekor a TAC kémiai módosító hatást fejt ki [128, 141], ezenkívül a minta oldatban tartása szempontjából is hasznos.

A feltárt mintákat közvetlenül a mérés előtt töltöttük jelre. A kapott mintaoldatok  $\text{LiNbO}_3$ -ra 0,01 mol/L, illetve  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ -ra 0,025 mol/L koncentrációjúak voltak. A GFAAS és az ICP-MS mérésekhez rendre ezek 5-50-szeres, illetve 20-szoros hígítására volt szükség. A többi

műszeres módszerrel hígítás nélkül mértük a feltáráskor kapott oldatokat. Az ICP-OES mérésekhez a minták fluoridtartalmát bórsav hozzáadásával semlegesítettük. Az ICP-MS mérések során Rh-ot használtunk belső standardként 4 µg/L koncentrációban.

A kalibráló oldatokat a meghatározandó elemek 1000 mg/L koncentrációjú törzsoldataiból hígítottuk közvetlenül a mérés előtt. Ha szükséges volt, a mátrixillesztéshez LiNbO<sub>3</sub>, illetve Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub> törzsoldatokat használtunk. Ezeket adalékolatlan kristályok feltárásával, vagy Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és TeO<sub>2</sub> oldásával állítottuk elő. A TAC törzsoldatot NH<sub>3</sub>-oldatból és szilárd citromsavból készítettük. A vak oldatokat a kalibráló oldatokkal megegyező módon készítettük, de a meghatározandó elem bemérése nélkül. Az oldatokat polietilén mérőlombikokban készítettük, a bemérésekhez kalibrált automata pipettákat, illetve a feltárások során mérőhengereket használtunk.

### 3.1.3. Eljárások

A szilárdmintás GFAAS kísérletekhez a beméréseket kalibrált mikromérlegen végeztük. Az elporított kristálymintákat hajlított grafitplatformokra mértük be. A platformokat előzőleg használt THGA csövekből távolítottuk el, majd még a felhasználás előtt CCl<sub>4</sub>-os regenerálásnak vetettük alá. A regenerálás során kihasználtuk a CCl<sub>4</sub>-os halogénezés tisztító és a pirolitikus grafitréteget megújító hatását is [24, 103]. A grafitkemencében lévő platformra 20 µL CCl<sub>4</sub>-ot pipettáztunk, majd a 3.14. táblázatban látható, a halogénezéses tisztítási lépésben is alkalmazott hevítési program szerint felfűtöttük a kemencét. Ezt az eljárást 5-ször ismételtük meg. A regenerálás hatására a platformokon szemmel is jól látható, új, fekete grafitréteg képződött. A meghatározáshoz használt platformokat újra regeneráltuk a következő meghatározás előtt. A minták bemérése előtt 10-20 µL vak-, illetve kalibráló oldatot pipettáztunk a platformokra, amelyeket elektromos rezsón beszárítottunk. A bemért mintát tartalmazó platformot műanyag csipesszel juttattuk be a grafitkemencébe a cső végén keresztül, miután lecsavartuk a kvarcablakokat. A platformot sárga, műanyag mikropipetta-hegyek segítségével igazítottuk a kemence középső részére. A pipettahegyeken előzőleg megjelöltük a távolságot, amely jelezte a platform kívánt pozícióját a kemencében. A platform elhelyezése után a kvarcablakokat visszacsavartuk, majd lefuttattuk a hevítési programot és elvégeztük a mérést.

Az SS-GFAAS elemzések során Mn meghatározásához 0,05-0,2 mg, illetve 2-5 mg, Fe meghatározásához pedig 0,5-1,5 mg mintát mértünk be a platformokra. A kalibráló oldatok 0,05 mol/L salétromsavat (Mn, Fe), vagy 0,24 mol/L sósavat (Mn) tartalmaztak.

Az Er és Nd halogénezéssel GFAAS módszerrel végzett meghatározásokkor először a 3.13. táblázatban látható hagyományos programmal elemeztük a kalibráló oldatokat, a legnagyobb koncentrációjú oldat kivételével. Ezt a 3.15. táblázatban látható, halogénezési lépéssel kiegészített programmal elemeztük. Ezután oldat bemérése nélküli vak mérést végeztünk („kemence vak”) a hagyományos programmal. Az egész eljárást kétszer megismételtük. A kalibráció után az első mintát háromszor elemeztük a hagyományos programmal, majd a halogénezési lépéssel kiegészített programmal elemeztük a referenciaoldatot, amely az egyik, előre kiválasztott, közepes koncentrációjú összehasonlító oldat volt, majd a hagyományos programmal kemence vak mérést végeztünk. Az összes többi minta elemzésekor ezt a ciklust ismételtük meg.

Az EPMA (röntgen elektron-mikroszkóp) és XANES (röntgen abszorpciós él-közeli szerkezet) elemzésekhez kollégáim 20 µL 0,01 mol/L oldott LiNbO<sub>3</sub> mátrixot pipettáztak L’vov-platformokra, vagy szilárd LiNbO<sub>3</sub>-ot mértek be rájuk. Ezeket szárítás után 800 °C és 1600 °C közötti pirolízishőmérsékleteken kezelték. A XANES mérésekhez ismert kémiai állapotú nióbbiumot tartalmazó standardokat készítettek LiNbO<sub>3</sub>-ból és Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ből. Vékony NbC réteggel bevont grafitplatformot is használtak standardként. Ezt Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> és grafitpor összekeverésével, majd a keveréknek a grafitkemencébe helyezett platformon, 1700 °C -on végzett pirolízisével állították elő.

Az XRF elemzésekhez a feltárt minták és a kalibráló oldatok 300 µL-jét kollégáim egy-egy 3511-Kapton film kb. 70 mm × 73 mm nagyságú darabjának a közepébe injektálták. A filmeket lamináris áramlású vegyifülke alatt szobahőmérsékleten teljesen beszárították, majd egy másik filmmel letakarva a mintatartó serlegekbe helyezték, ügyelve rá, hogy a szárazmaradék a serleg közepén maradjon.

#### **3.1.4. Műszerek, mérési körülmények**

A GFAAS mérések optikai paraméterei a 3.11, az alkalmazott hevítési programok a 3.12-3.15. táblázatokban találhatók.

3.11. táblázat

A GFAAS mérések optikai körülményei

Elem	Elemzés módja	Hullám-hossz (nm)	Spektrális sáv szélesség (nm)	Lámpa-áram (mA)	Integrálási idő (s)	Bemérés (mg)
Er	Oldatos	400,8	0,2	7	5	-
Nd	Oldatos	492,4	0,2	12	5	-
Fe	Oldatos	248,3	0,15	6,5	3-5	-
Mn	Oldatos	403,1	0,4	4	3-5	-
Fe	Szilárdminta	392,0	0,4	10	3-7	0,5-1,5
Mn	Szilárdminta	403,1	0,2	4	3-7	0,05-0,2
Mn	Szilárdminta	321,7	0,25	10	3-7	2-5

3.12. táblázat

A Fe és a Mn meghatározásához használt GFAAS hevítési programok

Lépés	Hőmérséklet (°C)	Felfűtési sebesség (°C/s)	Hevítési idő (s)	Belső gázáramlási sebesség (cm <sup>3</sup> /min)
Szárítás	100/130	10	20-30	160
Szárítás	130/280	10	20-30	160
Pirolízis	900 <sup>a</sup>	100	20-50	160
Atomizáció	2400 <sup>b</sup> /2500 <sup>c</sup>	2650 <sup>d</sup>	3-5 <sup>e</sup> /3-7 <sup>f</sup>	0 <sup>e</sup> /280 <sup>f</sup>
Tisztítás	2650	2650 <sup>d</sup>	2-4	280

<sup>a</sup>, <sup>b</sup>, <sup>c</sup>: a Welz-féle előkezelési és atomizációs görbék alapján meghatározva, részletesen ld. a 4.1. fejezetben. Oldatos és szilárdminta elemzéseknél is ugyanezeket a hőmérsékleteket alkalmaztuk.

<sup>b</sup>: Mn meghatározása

<sup>c</sup>: Fe meghatározása

<sup>d</sup>: „full power atomization”, maximális felfűtési sebesség

<sup>e</sup>: oldatos elemzés

<sup>f</sup>: szilárdminta elemzés

3.13. táblázat

Az Er és a Nd meghatározásához használt hagyományos  
GFAAS hevítési programok

Lépés	Hőmérséklet (°C)	Felfűtési sebesség (°C/s)	Hevítési idő (s)	Belső gázáramlási sebesség (cm <sup>3</sup> /min)
Szárítás	100	5	25	160
Pirolízis	1000 <sup>a</sup> /1200 <sup>b</sup>	100	20	160
Atomizáció	2600	2650 <sup>c</sup>	5	40
Tisztítás	2650	2650 <sup>c</sup>	2	280

<sup>a</sup>: mátrixmentes, sósavas oldatok és Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub> mátrixot tartalmazó oldatok elemzése

<sup>b</sup>: LiNbO<sub>3</sub> mátrixot tartalmazó oldatok elemzése

<sup>c</sup>: „full power atomization”, maximális felfűtési sebesség

3.14. táblázat

A halogénezéshez és a platformok regenerálásához használt  
GFAAS hevítési programok

Lépés	Hőmérséklet (°C)	Felfűtési sebesség (°C/s)	Hevítési idő (s)	Belső gázáramlási sebesség (cm <sup>3</sup> /min)
Szárítás	80	20	10	40
Halogénezés	1900 <sup>a</sup> /2100 <sup>b</sup>	1000	8	0
Tisztítás	1900 <sup>a</sup> /2100 <sup>b</sup>	0	15	280

<sup>a</sup>: Nd meghatározása

<sup>b</sup>: Er meghatározása

3.15. táblázat

**Az Er és a Nd meghatározásához használt, halogénezési  
lépéssel kiegészített GFAAS hevítési programok**

Lépés	Hőmérséklet (°C)	Felfűtési sebesség (°C/s)	Hevítési idő (s)	Belső gázáramlási sebesség (cm <sup>3</sup> /min)
Szárítás	100	5	25	160
Pirolízis	1000 <sup>a</sup> /1200 <sup>b</sup>	100	20	160
Atomizáció	2600	2650 <sup>c</sup>	5	40
Lehűtés szobahőmérsékletre, majd 20 µl CCl <sub>4</sub> bemérése				
Szárítás	80	20	10	40
Halogénezés	1900 <sup>d</sup> /2100 <sup>e</sup>	1000	8	0
Tisztítás	1900 <sup>d</sup> /2100 <sup>e</sup>	0	15	280

<sup>a</sup>: mátrixmentes, sósavas oldatok és Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub> mátrixot tartalmazó oldatok elemzése

<sup>b</sup>: LiNbO<sub>3</sub> mátrixot tartalmazó oldatok elemzése

<sup>c</sup>: „full power atomization”, maximális felfűtési sebesség

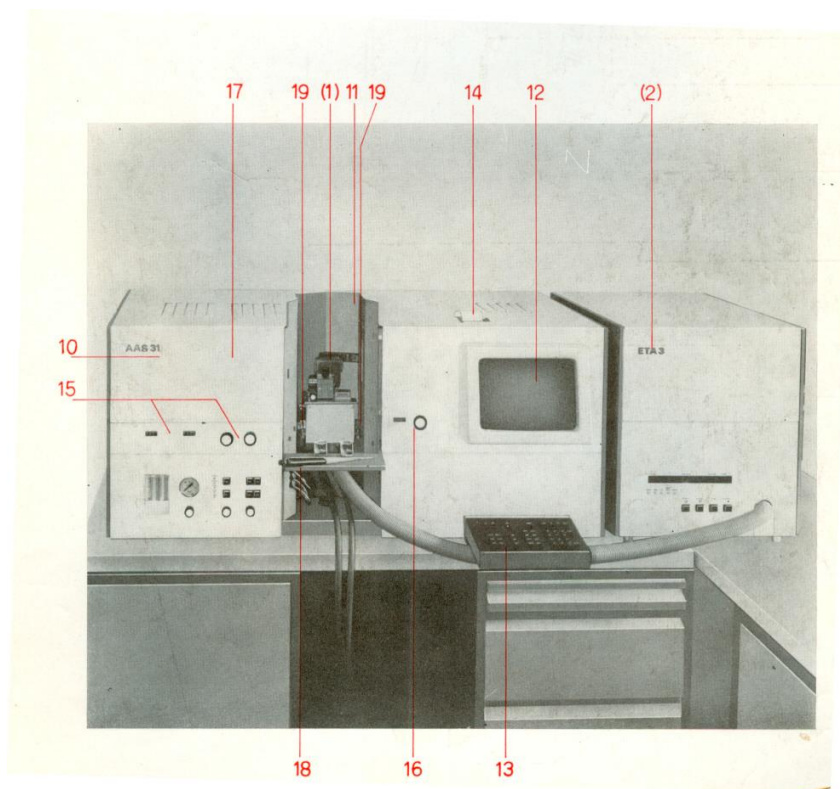
<sup>d</sup>: Nd meghatározása

<sup>e</sup>: Er meghatározása

A GFAAS elemzéseket az MTA Wigner SZFI-ben végeztük, Carl Zeiss AAS-3 (Jena, Németország) típusú atomabszorpciós spektrométeren, amelyhez végein fűtött Carl Zeiss EA-3 típusú grafitcsöves elektrotermikus atomizáló egységet kapcsoltunk. A GFAAS mérőberendezés és az atomizátorküvetta a 3.2. és a 3.3. ábrákon láthatóak.

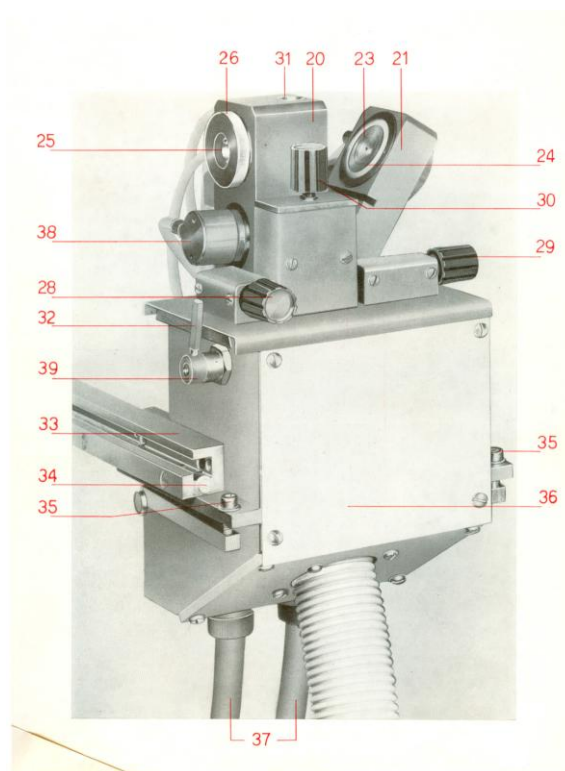
A pirolitikus grafit borítású grafitcsövekbe az oldatok, illetve a CCl<sub>4</sub> 20 µL-nyi mennyiségét MPE típusú automata mintabemérő egységgel pipettáztuk. Az oldatos GFAAS elemzéseket a cső faláról végeztük, kivéve a Fe meghatározását, amikor platformról és csőfalról is végeztünk elemzést. Háttérkorrekciós célra a spektrométer folytonos színeképű fényforrásait használtuk, az UV tartományban deutériumlámpát, a látható tartományban pedig wolfram-halogenid lámpát. Specifikus fényforrásként a meghatározott elemek vajtkatódlámpáit (Cathodeon, Cambridge, Anglia) alkalmaztuk, a 3.11. táblázatban látható paraméterekkel. Öblítőgázként nagy tisztaságú (4N5) argont használtunk 1000 cm<sup>3</sup>/min külső áramlási sebességgel. A belső Ar áramlási sebességeket a hevítési programok tartalmazzák a 3.12-3.15.

táblázatokban. A pirolízis lépés végén minden esetben 3 s időtartamú „autozero” méréssel állítottuk be az alapvonalat. Az integrálási időt az atomizációs tranziensek lefutási ideje alapján állapítottuk meg. Az Er és a Nd esetében a [128] és a [141] referenciákból kiindulva határoztuk meg a hagyományos hevítési programot, amely a 3.13. táblázatban látható. A Fe és a Mn meghatározását a Welz-féle előkezelési és atomizációs görbék felvételével optimáltuk. E görbék felvételét 200 °C és 2000 °C, illetve 800 °C és 2650 °C hőmérséklet-tartományokban végeztük el.



3.2. ábra A GFAAS mérőberendezés; 1: atomizátorküvetta, 2: EA-3 elektrotermikus atomizáló egység, 10: AAS-3 spektrométer, 11: mintatér, 12: képernyő, 13: kezelőbillentyűzet, 14: nyomtató, 15: hullámhossz-beállító és kijelző, 16: belépő rés sávszélesség-beállító és kijelző, 17: lámpaház a vonalas színekpű fényforrás részére, 18: mintaasztal, 19: atomizátorküvetta-bevezető sín. A készülék műszerkönyve alapján.

A mért integrált és csúcsabszorbancia értékeket, szükség esetén a háttérabszorbanciára vonatkozóan is, a mérés végeztével a spektrométer beépített írója kinyomtatta. Ezeket az adatokat a számítógépes kiértékelés során manuálisan vittük be. Az atomizációs tranziensek lefutása a háttérabszorbanciával együtt látható volt a spektrométer monitorján a mérés után. Ezt szükség esetén ki tudtuk rajzoltatni a spektrométerhez kapcsolt x-t szalagíróval.



3.3. ábra Az atomizátorküvetta; 20: álló fémfófa, 21: mozgatható fémfófa, 23: grafitелеktródok, 24: tömítés, 25: kvarcablak, 26: hollandi anya, 28: oldalbeállító, 29: axiális beállító, 30: magassági beállító, 31: mintabeviteli nyílás, 32: emelő, 33: atomizátorküvetta-bevezető sín, 34: ütköző, 35: szorító csavar, 36: takarólemez, 37: hűtővíz-csatlakozás, 38: pneumatikus cylinder, 39: tartó egység. A készülék műszerkönyve alapján.

A grafitkemence hőmérsékletének kalibrációját egy automatikus optikai pirométerrel végeztük, amelyet a mintaadagoló nyíláson keresztül a grafitkemence belső falára fókuszáltunk. A pirométer a kemencefal hőmérsékletét követi a 20-2800 °C-os tartományban, a 2,5  $\mu\text{m}$ -es sugárzás detektálásával. A pirométer kalibrációjához és a kemencefalnak a feketetest hősugárzásához viszonyított emisszivitásának a meghatározásához NiCr-Ni és PtRh-Pt termoelemeket használtunk.

Az FAAS elemzéseket az MTA Wigner SZFI-ben végeztük, Varian AA-20 lángatomabszorpciós spektrométerrel. Levegő-acetilén lángot használtunk egy 10 cm-es égőfejjel. Az optikai és a lángparamétereket a lehető legnagyobb érzékenység elérése céljából optimaltunk. Fényforrásként ugyanazokat a vájtkatódlámpákat használtuk, mint a GFAAS méréseknél. Az optimalt mérési körülményeket a 3.16. táblázat tartalmazza.



**3.16. táblázat FAAS mérési körülmények**

<b>Oxidáns áramlási sebessége (önkéntes skálán)</b>		3,5
<b>Acetilén áramlási sebessége (önkéntes skálán)</b>		1,5
<b>Megfigyelési lángmagasság (mm)</b>		6-10
<b>Porlasztó</b>		Varian, pneumatikus, „állítható”
<b>Folyadékfelvétel sebessége (mL/min)</b>		4,8
<b>Hullámhossz (nm)</b>	Fe	248,3
	Mn	279,5
<b>Spektrális sáv szélesség (nm)</b>	Fe	0,2
	Mn	0,2
<b>Lámpaáram (mA)</b>	Fe	12
	Mn	5

Az ICP-OES elemzéseket az ELTE TTK Kémiai Intézetében végezte Varga Imre Péter, Labtam 8440 Plasmalab típusú spektrométerrel, amely polikromátorral és monokromátorral is fel volt szerelve. Az optimált mérési körülményeket a 3.17. táblázat tartalmazza.

**3.17. táblázat ICP-OES mérési körülmények**

<b>Porlasztó</b>		Pneumatikus
<b>Kicsatolt rádiófrekvenciás teljesítmény (kW)</b>		1,0
<b>Megfigyelési plazmamagasság (mm)</b>		13
<b>Külső (hűtő) Ar-gáz áramlási sebessége (dm<sup>3</sup>/min)</b>		14
<b>Közbülső (plazma) Ar-gáz áramlási sebessége (dm<sup>3</sup>/min)</b>		0,6
<b>Belső (minta) Ar-gáz áramlási sebessége (dm<sup>3</sup>/min)</b>		0,9
<b>Hullámhossz (nm)</b>	Fe (II)	238,207
	Mn (II)	257,610

Az ICP-MS elemzéseket az MTA EK IKI-ben végeztük, nagyfelbontású, kettős fókuszálású, mágneses szektorterű tömegspektrométerrel, amely elektronsokszorozóval volt felszerelve. Az optimált mérési körülményeket a 3.18. táblázat tartalmazza.

**3.18. táblázat ICP-MS mérési körülmények**

<b>Mintabeviteli rendszer</b>	Kúp alakú porlasztó
<b>Folyadékfelvétel sebessége (mL/min)</b>	~1
<b>Kicsatolt rádiófrekvenciás teljesítmény (kW)</b>	1,3
<b>Külső (hűtő) Ar-gáz áramlási sebessége (dm<sup>3</sup>/min)</b>	15,4
<b>Közbülső (plazma) Ar-gáz áramlási sebessége (dm<sup>3</sup>/min)</b>	1,13
<b>Belső (minta) Ar-gáz áramlási sebessége (dm<sup>3</sup>/min)</b>	0,95
<b>Detektált izotópok</b>	<sup>55</sup> Mn, <sup>56,57</sup> Fe

Az EPMA elemzéseket az MTA EK AEKI-ben végezte Alföldy Bálint, Link típusú Si(Li) detektorral felszerelt PHILIPS 505 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal. 20 kV-os gyorsítófeszültséget és 200 s mérési időt alkalmazott, amely a teljes spektrumra vonatkozóan 25000 és 270000 közötti beütésszámokat eredményezett.

A XANES elemzéseket Hamburgban, a HASYLAB DORIS III szinkrotronygyűrűjének L mikrofluoreszcencia-sugárnyalábjánál végezte Osán János. Az abszorpciós spektrumot transzmissziós és fluoreszcens módban is felvette, a gerjesztési energiát a Nb K abszorpciós éléhez (18986 eV) közel hangolva. A gerjesztési energiát a Si (111) kettős monokromátor léptetésével hangolta. A Nb K abszorpciós élének régióját 0,5-2 eV nagyságú lépésekkel pásztázta, minden energiaponton 5 s mérési idővel. A röntgenfluoreszcens fotonokat szilícium eltolódási detektorral (Radiant Vortex) detektálta. Az energiaskálát nagytisztaságú Nb fóliával kalibrálta. A XANES spektrumok normálását az ATHENA szoftvercsomaggal végezte [143].

Az energiadisziperzív XRF elemzéseket az Antwerpeni Egyetemen végezték kollégáim Epsilon 5 (PANalytical, Almelo, Hollandia) típusú, nagyenergiájú spektrométerrel, amely 600 W-os Gd-anóddal és nagytisztaságú Ge-detektorral működik. A méréseket vákuumban, a minták forgatása közben végezték, 1000 s mérési idővel. A kalibrációhoz mátrixillesztett összehasonlító oldatokra volt szükség.

### 3.2. Kiértékelési módszerek

A GFAAS mérések értékeléséhez az integrált abszorbanciát használtuk. A Welz-féle előkezelési és atomizációs görbék minden pontja legalább 3 mérés átlaga.

Az oldatos GFAAS (és FAAS) mérések során minden oldat abszorbanciáját legalább háromszor mértük meg. Mivel mindegyik mintából 3 párhuzamos bemérést tartunk fel, mintánként legalább 9 mérési eredményt kaptunk. Mindegyik oldatra a 3 mérés átlagát fogadtuk el eredménynek, amelyből kiszámítottuk a szilárd kristályra vonatkozó koncentrációt. Végül ugyanazon minta párhuzamos beméréseiből kapott, a szilárd kristályra vonatkozó koncentrációkat átlagoltuk és ezt az átlagot adtuk meg eredményként.

A kalibrációt egyszerű savas, illetve mátrixillesztett összehasonlító oldatokkal, kalibráló görbe felvételével végeztük. A minták koncentrációit a kalibráló görbére a legkisebb négyzetek módszerével illesztett egyenes egyenlete alapján számítottuk ki. Az Er és a Nd halogénezéses GFAAS módszerrel végzett meghatározásokor matematikai korrekció, „resloping” alkalmazására volt szükség. Ennek lényege, hogy mindegyik mintaoldat elemzése után elemzünk egy referencia standardot, amely az egyik, előre kiválasztott, közepes koncentrációjú kalibráló oldat. Az ekkor és a kalibrációkor kapott abszorbanciaértékek felhasználásával újraszámítjuk a kalibráló egyenes meredekségét, vagyis az érzékenységet. A minták koncentrációit mindig az aktuális érzékenység felhasználásával számítjuk ki.

Az SS-GFAAS mérések kalibrációját a hárompont-becsléses standard addíciós módszerrel végeztük [75].

Az oldatos GFAAS mérések során a kimutatási határt a gyakran alkalmazott

$$C_L = \frac{3 \cdot \sigma}{S} \quad (3.21)$$

képlettel számítottuk ki, ahol  $C_L$  a kimutatási határ  $\mu\text{g/L}$ ,  $\sigma$  a vakoldat integrált abszorbanciájának szórása (standard deviáció)  $s$ ,  $S$  a kalibráló egyenes meredeksége  $\text{sL}/\mu\text{g}$  egységekben.  $\sigma$  kiszámításához a vakoldat abszorbanciajelét 7-13 alkalommal mértük meg. Ezekből az oldatokra vonatkozó kimutatási határokból a bemért mintatömegek és a mintaelőkészítéskor fellépő hígulás ismeretében kiszámítottuk a szilárd kristályra vonatkozó kimutatási határokat  $\mu\text{g/g}$ , illetve  $\mu\text{mol/mol}$  egységekben.

A SS-GFAAS mérések kimutatási határait kétféle módon számítottuk ki. Ennek oka, hogy az irodalom a hárompont-bebecslés standard addíciós módszer esetében nem ad támpontot a kimutatási határ számítására vonatkozóan. Munkánk során ezért kidolgoztunk egy egyszerű számítási módszert a kimutatási határ bebecslésére. A

$$C_L = C_m \cdot \frac{m_{cal}}{m_{max}} \quad (3.22)$$

képlet szerint a mintában mért  $C_m$  adalékelem-koncentrációt megszoroztuk az addíciós görbe pontjainak számításához felhasznált  $m_{cal}$  mintatömeg és a platformra maximálisan bemérhető  $m_{max}$  mintatömeg hányadosával. A bebecslés helyességét azonban szerettük volna valahogyan ellenőrizni. Az irodalom a SS-GFAAS mérések kimutatási határainak meghatározására a nullatömeg válasz („zero-mass response”) módszert javasolja [144]. Ennek során az üres grafitplatformot helyezik be a kemencébe, a méréshez használt hevítési program lefuttatásával megméri az integrált abszorbanciát, majd a platformot kiveszik a kemencéből. E műveletet kb. 10-szer megismétlik, majd kiszámítják a kapott vakértékek szórását, amelyet a 3.21. egyenletbe helyettesítve határozzák meg a kimutatási határt. Néhány esetben ehhez az irodalmi ajánláshoz hasonló módon is meghatároztuk a kimutatási határt. Mivel a hárompont-bebecslés standard addíciós módszer alkalmazásakor (a kemence tisztaságának ellenőrzését leszámítva) nem szükséges vak mérések végzése, pótlólagosan végeztünk el 7-10 vak mérést. Ebből a célból a platformokra 10-20  $\mu\text{L}$  vakoldatot pipettáztunk, majd azokat rezson beszárítottuk. Ezután egy platformot a grafitkemencébe helyeztünk, elvégeztük a mérést, majd platformot cseréltünk. Az irodalmi ajánlástól eltérően tehát nem üres platformokkal végeztük a vak méréseket, hanem a minta bemérésének kivételével végrehajtottuk ugyanazon műveleteket, mint a minták elemzésekor. A kimutatási határt a 3.21. egyenlet alapján számítottuk ki, a vakok szórásának és az addíciós görbe meredekségének a felhasználásával.

A karakterisztikus tömeget oldatos GFAAS mérések esetén a

$$m_0 = \frac{V \cdot C \cdot t_0}{A_{int}(korr)} \quad (3.23)$$

képlettel számítottuk ki, ahol  $m_0$  a karakterisztikus tömeg pg,  $V$  a grafitkemencébe pipettázott kalibráló oldat térfogata  $\mu\text{L}$ ,  $C$  a koncentrációja  $\mu\text{g/L}$ ,  $A_{int}(korr)$  pedig a vakértékkel korrigált

integrált abszorbanciája s egységekben és  $t_0 = 0,0044$  s. A karakterisztikus tömeget a kalibráló egyenes több pontján is kiszámítottuk, majd ezek átlagát fogadtuk el.

A SS-GFAAS mérések esetén a karakterisztikus tömeget a

$$m_0 = \frac{m \cdot t_0 \cdot f}{A_{\text{int}}} \quad (3.24)$$

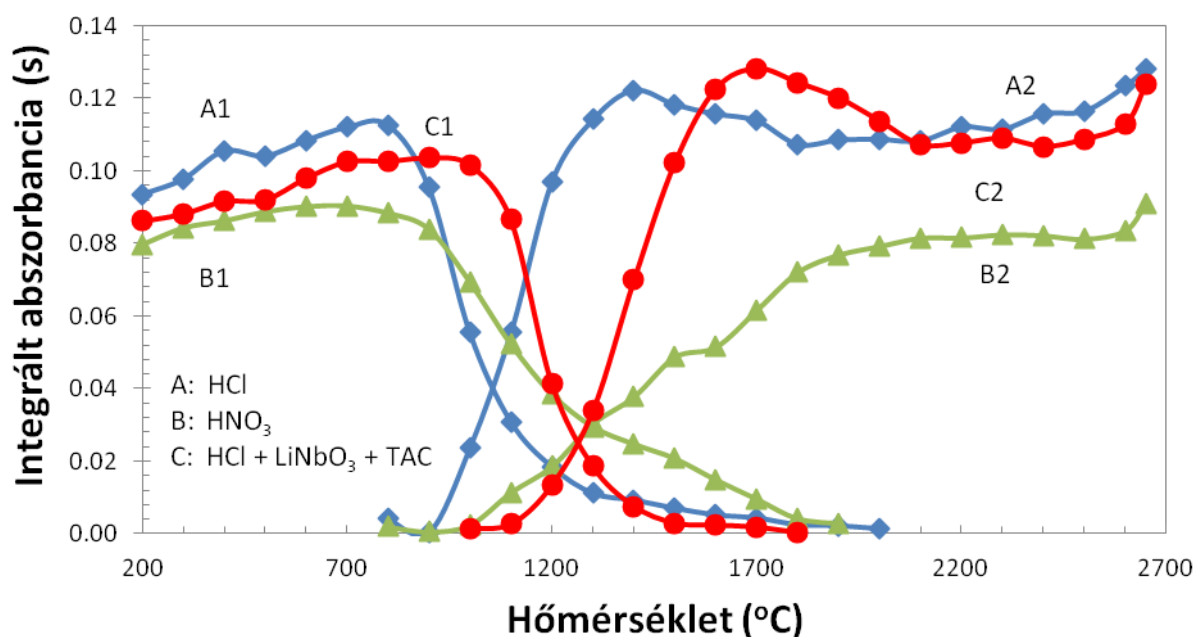
képlettel számítottuk ki, ahol  $m_0$  a karakterisztikus tömeg pg,  $m$  az addíciós görbe pontjainak számításához figyelembe vett tömegű mintában lévő meghatározandó elem tömege ng,  $A_{\text{int}}$  az addíciós görbe nulla hozzáadott meghatározandó elem tömeghez tartozó pontja s egységekben,  $t_0 = 0,0044$  s és  $f = 1000$  pg/ng.

Az azonos mintákra vonatkozó, különböző analitikai módszerekkel, illetve technikákkal kapott eredmények összehasonlítása céljából t- és F-próbákat végeztünk a 95%-os megbízhatósági szinten [145].

## 4. Eredmények és értelmezésük

### 4.1. Mn és Fe szilárdmintás GFAAS meghatározása LiNbO<sub>3</sub> egykristályokban

A mérési körülmények optimalálása céljából oldatos GFAAS módszerrel felvettük a Welz-féle előkezelési és atomizációs görbéket. A Mn különböző közegekben mért görbéi a 4.1. ábrán láthatóak.



4.1. ábra A Mn előkezelési (1) és atomizációs (2) görbéi; A: 0,24 mol/L HCl, B: 0,29 mol/L HNO<sub>3</sub>, C: 0,029 mol/L HCl + 0,001 mol/L LiNbO<sub>3</sub> + 0,01 mol/L TAC közegekben, A1:  $T_{\text{atomizációs}} = 2300\text{ °C}$ , A2:  $T_{\text{pirolízis}} = 700\text{ °C}$ , B1:  $T_{\text{atomizációs}} = 2000\text{ °C}$ , B2:  $T_{\text{pirolízis}} = 700\text{ °C}$ , C1:  $T_{\text{atomizációs}} = 2300\text{ °C}$ , C2:  $T_{\text{pirolízis}} = 900\text{ °C}$ ,  $\lambda = 279,5\text{ nm}$ , 5  $\mu\text{g/L}$  Mn, atomizáció a cső faláról.

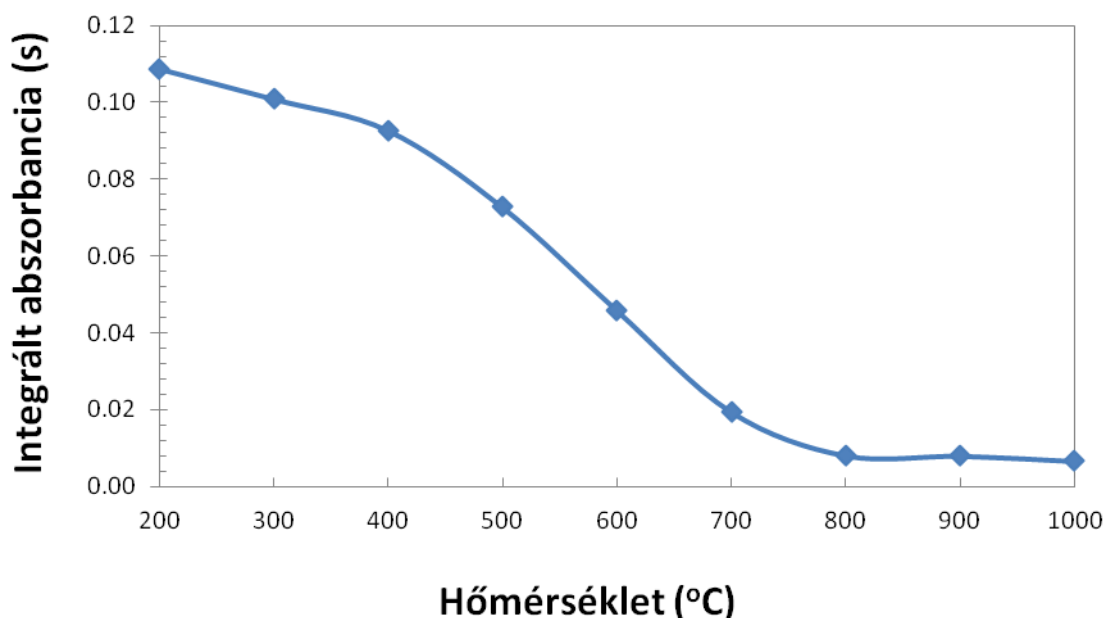
Sósavas közegben az optimális pirolízishőmérséklet 800 °C, az optimális atomizációs hőmérséklet pedig 1400 °C. Salétromsavas közegben az optimális pirolízishőmérséklet szintén 800 °C, az optimális atomizációs hőmérséklet azonban 2000 °C körüli. Ezek az értékek kicsit kisebbek a 840-1450 °C, illetve 2100-2700 °C irodalmi értékeknél [15, 64, 72, 85-88], de ha figyelembe vesszük, hogy a görbéket oldatosan vettük fel, kémiai módosító használata nélkül, az irodalmi értékek pedig szilárdmintás és kémiai módosító jelenlétében végzett oldatos mérések során alkalmazott hőmérsékletek, az egyezés jónak mondható. Az atomizációs görbének van egy „váll” 1500 °C körül, vagyis a sósavas közegben optimális pirolízishőmérséklet közelében. Ez arra utal, hogy a Mn két különböző kémiai formából párologhat, illetve atomizálódhat, melyek közül az egyik forma valószínűleg ugyanaz, mint sósavas közegben. Ezt támasztja alá, hogy a görbe felvételéhez használt oldat tartalmazott kis mennyiségű sósavat, ugyanis az elkészítéséhez használt Mn törzsoldat sósavval volt savanyítva. Feltehetően a „váll” tisztán salétromsavas közegben nem jelentkezne. Ezért valószínűsíthető, hogy a Mn más kémiai formából atomizálódik salétromsavas, mint sósavas közegben. Figyelemre méltó, hogy a másik két görbéhez képest a salétromsavas közegben felvett atomizációs görbe abszorbanciaértékei jóval kisebbek. Ezt okozhatja karbidképződés, amely miatt kevésbé hatékony az atomizáció. LiNbO<sub>3</sub>, HCl és TAC jelenlétében az optimális pirolízishőmérséklet 1000 °C, az optimális atomizációs hőmérséklet pedig 1700 °C. A görbék lefutása a sósavas közegben felvett görbékéhez hasonló. A Mn megjelenési hőmérséklete a sósavas, salétromsavas és a feltárt LiNbO<sub>3</sub> mátrixot tartalmazó közegekben rendre 1000 °C, 1000 °C és 1200 °C. A mátrixot tartalmazó közegben tehát az optimális pirolízishőmérséklet és a megjelenési hőmérséklet is 200 °C-kal nagyobb, mint a mátrixot nem tartalmazó oldatokban, vagyis ez a közeg stabilizálja a Mn-t. Az optimális atomizációs hőmérséklet a mátrixot tartalmazó közegben 300 °C-kal nagyobb, mint a sósavas oldatban, ezt is a LiNbO<sub>3</sub> mátrix stabilizáló hatása okozhatja. Mivel a mátrixhatás okozta 200-300 °C-os „eltolódástól” eltekintve a sósavas és a mátrixot tartalmazó közegben felvett görbék szinte megegyeznek, feltételezhető, hogy a Mn mindkét közegben ugyanabból a kémiai formából atomizálódik.

Felmerül a kérdés, hogy az oldatosan felvett előkezelési és atomizációs görbékből nyert adatokat használhatjuk-e a szilárdmintás mérések optimalizálásához. Mivel a szilárd mintánk oxid, az oxosavas közegben felvett görbék feltehetően jól közelítik a szilárd minta viselkedését. Feltételezhetjük, hogy a meghatározandó elem a szilárd oxidból és az oxosavas közegből ugyanabban a kémiai formában párolog, ezért az optimális előkezelési és atomizációs hőmérsékletek hasonlóak. Ezért a szilárdmintás mérések optimalizálásához a salétromsavas közegben felvett görbéket vettük figyelembe. Az oxosavas közegben azonban nem érvényesül a

mátrix stabilizáló hatása, ezért a szilárd minta esetében a megjelenési, valamint az optimális előkezelési és atomizációs hőmérsékletek néhány 100 °C-kal nagyobbak lehetnek. Ezt természetesen próbamérésekkel ellenőrizni kell a szilárdmintás mérés optimalizálásakor és szükség esetén módosítani kell az oldatosan felvett görbék alapján megállapított hőmérsékleteket. Tapasztalataink szerint az oldatosan felvett előkezelési és atomizációs görbék jó kiindulási alapot jelentenek a SS-GFAAS mérések optimalizálásához.

Az előkezelési és atomizációs görbék alapján a Mn oldatos és SS-GFAAS meghatározásakor egyaránt 900 °C előkezelési és 2400 °C atomizációs hőmérsékletet alkalmaztunk. Az egyik SS-GFAAS meghatározást 1000 °C pirolízishőmérséklet használatával végeztük.

A feltárt LiNbO<sub>3</sub> mátrixot tartalmazó közegben vizsgáltuk a háttérabszorbancia változását is a pirolízisgörbe felvétele során (a vizes oldatok esetében nem tapasztaltunk jelentős háttérabszorbanciát). Ennek eredménye a 4.2. ábrán látható. A háttérabszorbancia jelentős, a specifikus abszorbanciához hasonló nagyságú 200-400 °C előkezelési hőmérséklet alkalmazásakor, majd csökkenni kezd nagyobb hőmérsékleten. 800 °C előkezelési hőmérséklet alkalmazásával a háttérabszorbancia nagymértékben csökkenthető és az előkezelési hőmérséklet további emelése már nem okoz jelentős javulást.



4.2. ábra A Mn előkezelési görbéjének (ld. 4.1. ábra, C1) felvételekor mért háttérabszorbancia  
C: 0,029 mol/L HCl + 0,001 mol/L LiNbO<sub>3</sub> + 0,01 mol/L TAC közegben. T<sub>atomizációs</sub> =  
2300 °C, λ=279,5 nm, 5 µg/L Mn, atomizáció a cső faláról.

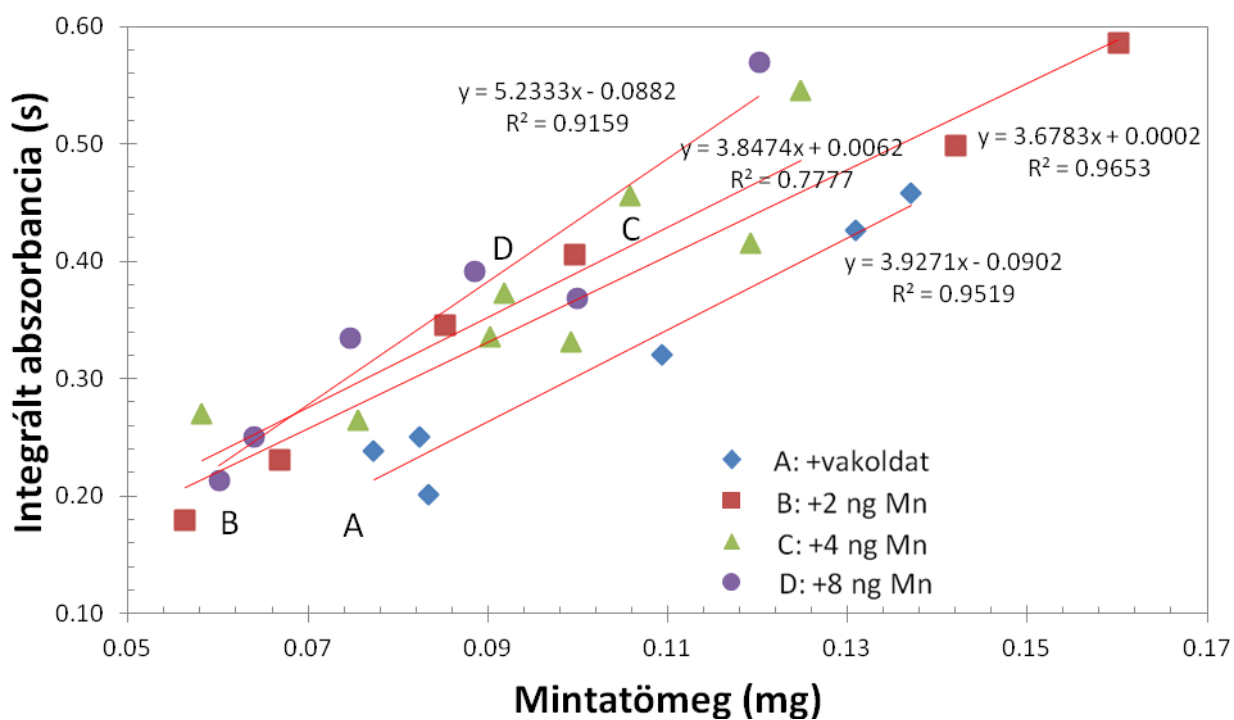


A feltárt  $\text{LiNbO}_3$  mátrix okozta spektrális zavaróhatások Mn meghatározásakor gyakorlatilag megszüntethetőek  $800\text{ }^\circ\text{C}$  pirolízishőmérséklet alkalmazásával, azt azonban nem állíthatjuk, hogy így a feltárt mátrix kipárologtatható a kemencéből. Munkatársaim hasonló, a  $\text{Cr}$   $\lambda=357,9\text{ nm}$  elemzővonalán végzett méréseik során még  $1400\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$  pirolízishőmérséklet alkalmazása után is tapasztaltak háttérabszorbanciát. Az EPMA elemzések szerint  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ -on végzett pirolízis után a grafitplatformon Nb, valamint a feltáráshoz használt vegyületekből származó K, S és Cl voltak jelen. SS-GFAAS méréseink során – amikor a pirolízis után nagy hőmérsékletű atomizációs és tisztítási lépéseket alkalmaztunk – a platformokon szemmel is jól látható, fémes réteg képződött. Ez később  $\text{CCl}_4$ -os regenerálással eltávolítható volt. A XANES mérések eredményei alapján az oldatminták pirolízise után a Nb elemi formában, vagy ahhoz közeli oxidációs állapotban marad a platformon. Szilárd minták pirolízise után a platformra kirakódó Nb oxidációs állapota a fémes és a NbC formához is közeli, de a mintában nincsenek elkülönült fémes és NbC fázisok.

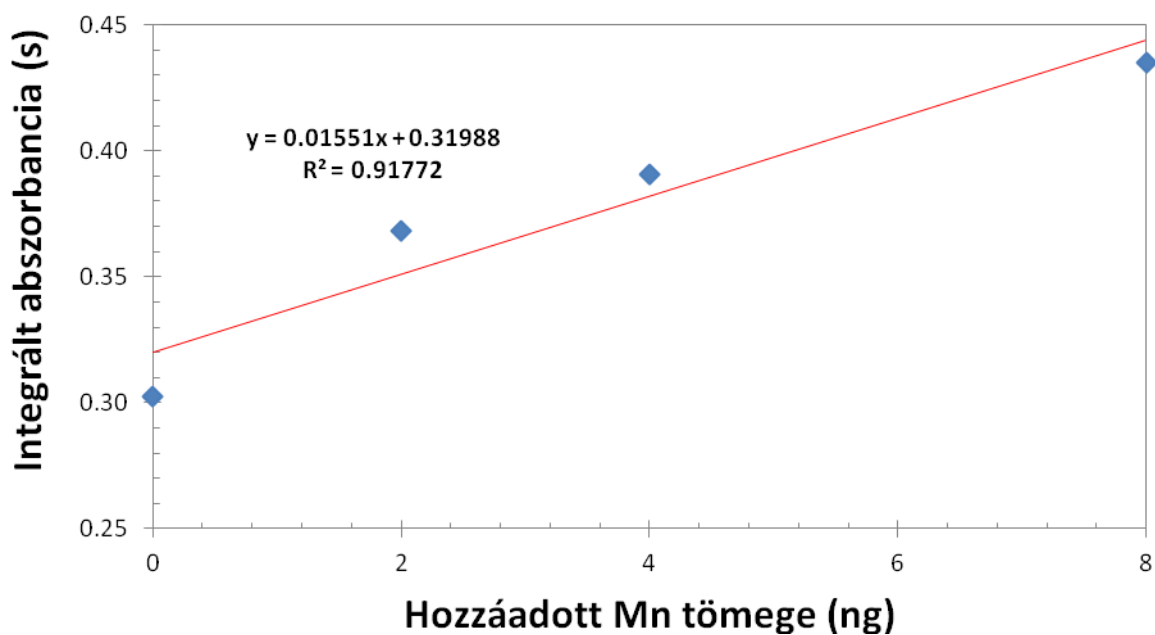
Ezen eredmények és tapasztalatok ismeretében megállapíthatjuk, hogy az előkezelési lépésben sem a feltárt, sem a szilárd  $\text{LiNbO}_3$  mátrix nem párologtatható el teljes mértékben a grafitkemencéből. A mátrix alkotóinak teljes elpárologtatásához még az atomizációs és a tisztítási lépések hőmérséklete sem elegendő. A spektrális zavaróhatások megszüntethetőek, illetve csökkenthetőek, de a meghatározások során számítani kell nem-spektrális zavaróhatások fellépésére.

A Fe esetében salétromsavas közegben, grafitplatform használatával az optimális előkezelési hőmérséklet  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , az optimális atomizációs hőmérséklet  $2500\text{ }^\circ\text{C}$ . A Fe oldatos és SS-GFAAS meghatározásakor is ezeket a hőmérsékleteket alkalmaztuk.

A SS-GFAAS meghatározásokat az oldatos elemzésekhez viszonyítva kevésbé érzékeny körülmények között végeztük. Erre a nagyságrendekkel nagyobb bemért mintamennyiség miatt volt szükség. Becslésünk szerint a kemencébe pipettázott  $20\text{ }\mu\text{L}$  mintaoldat pár  $\mu\text{g}$  mintát tartalmaz, szemben a mg nagyságrendű szilárdmintás beméréssel. Atomizációkor maximális öblítőgáz-áramlási sebességet alkalmaztunk a „mini-flow”, illetve a gázáramlás megállítása helyett. A meghatározásokat alternatív, kevésbé érzékeny elemzővonalakon végeztük. A mérési körülmények optimalizálásakor azt is meg kellett vizsgálni, hogy az integrált abszorbancia és a mintatömeg közötti összefüggés milyen mintatömegek bemérése és milyen koncentrációjú kalibráló oldatok hozzáadása esetén lineáris. A SS-GFAAS méréseket az így meghatározott paraméterekkel végeztük.



4.3. ábra Mn SS-GFAAS meghatározása a 179911K számú LiNbO<sub>3</sub> kristályból.  $\lambda=403,1$  nm, a 4 mérési sorozat.



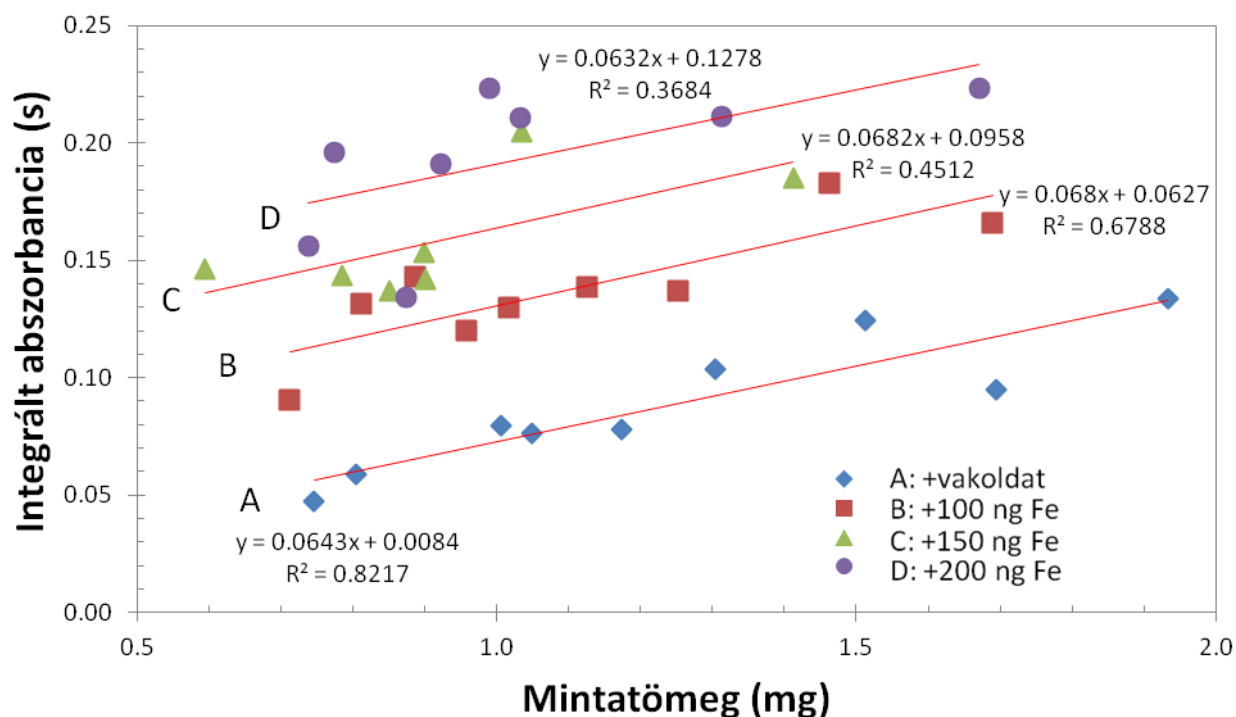
4.4. ábra Mn SS-GFAAS meghatározása a 179911K számú LiNbO<sub>3</sub> kristályból.  $\lambda=403,1$  nm, addíciós görbe 0,1 mg bemért mintatömegre számítva.

Egy Mn és egy Fe meghatározás abszorbancia-mintatömeg görbéi és addíciós görbéi a 4.3-4.6 ábrákon láthatóak. Az abszorbancia-mintatömeg görbék mindkét esetben gyakorlatilag párhuzamosak egymással, kivéve a legnagyobb koncentrációjú kalibráló oldattal (4.3 ábra, D görbe) felvett Mn görbét, amelynek valamivel nagyobb a meredeksége a többi Mn görbénél. A Mn esetében az abszorbancia-mintatömeg görbék korrelációs együtthatója (R) legalább 0,88, az addíciós görbe korrelációs együtthatója 0,9580. A Fe esetében az abszorbancia-mintatömeg görbék korrelációs együtthatója nem rosszabb, mint 0,60, az addíciós görbe korrelációs együtthatója 0,9995. Összehasonlításképpen, az oldatos GFAAS elemzések során felvett kalibráló görbék korrelációs együtthatója legalább 0,999. SS-GFAAS méréseink során tehát azt tapasztaltuk, hogy az abszorbancia-mintatömeg görbék korrelációs együtthatói között előfordulnak alacsony értékek, ami feltehetően a minták inhomogenitásának [55] a következménye. Ezenkívül akár a görbék meredeksége is számottevően változhat. Szükségesnek bizonyult az eredmények vizsgálata és a kiugró mérési pontok elhagyása. Az addíciós görbék korrelációs együtthatója azonban minden esetben jobb, mint 0,91. A párhuzamos elemzések alkalmával számított addíciós görbék meredeksége hibahatáron belül ugyanakkora. Eredményeink egybevágóak Minami és munkatársai [75] tapasztalataival és magyarázatukkal, miszerint az addíciós görbe minden pontja átlagérték, ezért az eredmény nincs kitéve a meredekség kis megváltozásából adódó nagy változásoknak, szemben Eames és Matousek kalibrációs módszerével [74], amelynek az abszorbancia-mintatömeg görbék használata felelne meg.

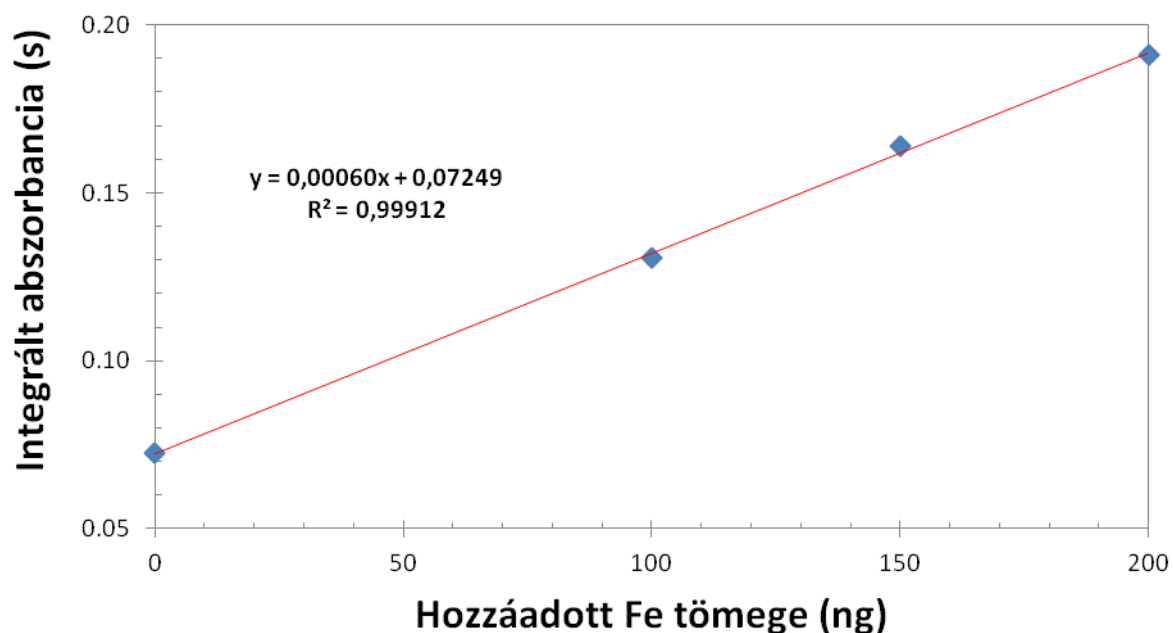
A SS-GFAAS módszerek egyik előnye, hogy a minta nem „hígul”, ezért a szilárd kristályra vonatkozóan alacsonyabb kimutatási határ érhető el, mint oldatosan. Munkánk során azonban viszonylag nagy adalékelem-koncentrációkat határoztunk meg, amelyek oldatos GFAAS, sőt néhány esetben FAAS módszerekkel is mérhetőek voltak. A SS-GFAAS mérés optimális paraméterei függenek a meghatározandó koncentrációtól, így jelen esetben szándékosan kevésbé érzékeny körülményeket választottunk az elemzéshez. Az oldatos és a SS-GFAAS mérések körülményeinek érzékenységet a 4.1. táblázatban látható karakterisztikus tömegek segítségével vethetjük össze.

**4.1. táblázat      Karakterisztikus tömegek (pg)**

Elem	SS-GFAAS	Oldatos GFAAS
Fe	7250	12
Mn	325	36



4.5. ábra Fe SS-GFAAS meghatározása a 170101T számú LiNbO<sub>3</sub> kristályból.  $\lambda=392,0$  nm, a 4 mérési sorozat.



4.6. ábra Fe SS-GFAAS meghatározása a 170101T számú LiNbO<sub>3</sub> kristályból.  $\lambda=392,0$  nm, addíciós görbe 1 mg bemért mintatömegre számítva.

A Fe esetében a különbség kb. 600-szoros, a Mn esetében kb. egy nagyságrendnyi. Ezt a nagy eltérést a karakterisztikus tömegek különbsége között az magyarázza, hogy a szilárdmintás Fe meghatározásokat alternatív, kevésbé érzékeny elemzővonalon végeztük, míg a Mn esetén az oldatos és a szilárdmintás mérések ugyanazon a hullámhosszon történtek, csak az öblítógáz-áramlási sebesség különbözött. Az oldatos Mn meghatározásokhoz mindössze 10-szeres hígításra volt szükség a feltárás után, a SS-GFAAS mérések során azonban rendkívül kis, 0,1 mg körüli mintatömegeket tudtunk bemérni. Ezzel szemben a Fe meghatározásokkor és néhány, alternatív elemzővonalon végzett Mn meghatározáskor mg nagyságrendű beméréseket alkalmaztunk. Mindezek a tények a SS-GFAAS módszer rugalmasságát szemléltetik, hiszen nyilvánvaló, hogy az a paraméterek (elemzővonal, öblítógáz-áramlási sebesség, bemért mintatömeg) változtatásával több nagyságrendnyi koncentrációtartományban teszi lehetővé a vizsgált kristályok adalékelemeinek meghatározását. A több nagyságrendnyi koncentrációtartományban való elemzés azonban, a paraméterek változtatásából adódóan, nem egyazon körülmények és kalibráció mellett valósítható meg.

A kevésbé érzékeny mérési körülmények választásából következik, hogy a számított kimutatási határ értékek, melyek a 4.2. táblázatban láthatóak, a SS-GFAAS módszer esetében nem tükrözik a módszer valódi határait. A lehető legjobb kimutatási képességet a lehető legérzékenyebb körülmények alkalmazásával érhetnénk el. Ezeket a körülményeket jól közelítik az oldatos GFAAS mérési körülményei, ezért az elérhető legjobb kimutatási határt meg tudjuk becsülni, ha a számított kimutatási határt elosztjuk a SS-GFAAS és az oldatos GFAAS módszerek karakterisztikus tömegeinek arányával. Az így számított elméleti kimutatási határ értéke a Mn esetében 0,45  $\mu\text{g/g}$ , a Fe esetében 0,045  $\mu\text{g/g}$ . Ezek az értékek az oldatos GFAAS kimutatási határokhoz viszonyítva a Mn esetében kb. 5-szörös, a Fe esetében kb. 44-szeres javulást jelentenek. A Mn meghatározásánál feltehetően további javulás érhető el a legérzékenyebb, 279,5 nm-es elemzővonal használatával. A lehető legérzékenyebb körülményekre vonatkozó SS-GFAAS elméleti kimutatási határok az összes többi, általunk alkalmazott analitikai technikával elért kimutatási határnál jobbak, beleértve a Fe esetében az ICP-MS-t is. A Mn esetében az ICP-MS kimutatási határ kb. egy nagyságrenddel jobb, de a legérzékenyebb elemzővonal használatával valószínűleg a Mn SS-GFAAS meghatározására is elérhető az ICP-MS kimutatási határával összemérhető, esetleg annál jobb elméleti kimutatási határ. Ezt támasztják alá a 0,05-0,5 ng/g közötti irodalmi értékek is [64, 72, 85-87], amelyek 2-3 nagyságrenddel jobbak az általunk számított elméleti kimutatási határnál és 1-2 nagyságrenddel jobbak az ICP-MS kimutatási határnál. A Fe-ra vonatkozó irodalmi értékek 1,7-6 ng/g közöttiek [64, 72, 86-88], vagyis kb. egy nagyságrenddel jobbak az általunk számított elméleti kimutatási

határnál. A Fe elméleti SS-GFAAS kimutatási határa a  $3\sigma/S$  összefüggéssel meghatározott kimutatási határból számítva  $0,028 \mu\text{g/g}$ , ez az irodalmi értékek kb. 5-szöröse. Ez a különbség több okból adódhat, pl. abból, hogy más a platformra bemérhető maximális mintatömeg (aminek oka lehet az elemzett minták eltérő sűrűsége vagy különböző méretű kemencék és platformok használata), valamint abból, hogy a referenciaként használt oldatos GFAAS mérést „mini-flow” áramlási körülmények között végeztük, ami csökkenti az érzékenységet. Az elméleti kimutatási határ tehát a Fe esetében viszonylag pontos becslés az elérhető legjobb kimutatási határra, míg a Mn esetében a  $403,1 \text{ nm}$  elemzővonalon elérhető legjobb kimutatási határt tudtuk megbecsülni a segítségével.

A különböző analitikai technikákkal elért kimutatási határok értékeinek összevetéséből látható, hogy mindkét esetben az ICP-MS kimutatási képessége a legjobb. Ezt követi a várakozásoknak megfelelően az oldatos GFAAS, majd a Fe esetében az ICP-OES, FAAS és SS-GFAAS, melyek kimutatási képessége összemérhető. A Mn esetében az ICP-OES és a SS-GFAAS kimutatási képessége egymással és az oldatos GFAAS módszerével összemérhető, míg a legkevésbé érzékenynek a FAAS technika bizonyult. A Fe ICP-MS kimutatási határa több, mint egy nagyságrenddel rosszabb, mint a mangáné, a Fe és a Mn oldatos GFAAS kimutatási határai pedig gyakorlatilag megegyeznek, annak ellenére, hogy a Mn esetében nem a legérzékenyebb elemzővonalon dolgoztunk. Ez a mindenütt jelenlévő vastartalmú szennyezők okozta viszonylag nagy vak értékekkel magyarázható [15].

A Fe esetében a SS-GFAAS kimutatási határt kétféle módszerrel számítottuk ki és az így kapott értékek egymással összemérhetők. Ezenkívül a belőlük számított elméleti kimutatási határok jól közelítették az irodalmi kimutatási határokat. Ezek a tények azt támasztják alá, hogy az általunk kidolgozott módszer, amellyel a mért koncentrációból, valamint az addíciós görbe számításához figyelembe vett és a maximális bemérhető mintatömegből számítható a kimutatási határ, jó becslést ad. A Fe esetében a SS-GFAAS kimutatási határa egy nagyságrenddel rosszabb, mint az oldatos GFAAS módszeré. Ennek oka, hogy sokkal érzékenyebb körülményeket alkalmaztunk az oldatos meghatározás során. A Mn esetében a két GFAAS módszer kimutatási határa összemérhető, a SS-GFAAS módszeré kb. a kétszerese az oldatosénak. Ez a mérési körülmények hasonlóságára vezethető vissza.

A számított kimutatási határok és elméleti kimutatási határok kísérletileg ellenőrizhetők olyan  $\text{LiNbO}_3$  minták elemzésével, amelyek adalékelem-tartalma pontosan ezekkel az értékekkel megegyező. Ilyen kristályminták azonban nem állnak rendelkezésünkre, ezért kísérleti ellenőrzést nem végeztünk.

4.2. táblázat Szilárd LiNbO<sub>3</sub> kristályra vonatkozó kimutatási határok

Elem	Kimutatási határ µg/g egységben (és µmol/mol egységben, LiNbO <sub>3</sub> -ra vonatkoztatva)						
	SS-GFAAS		Oldatos GFAAS		FAAS	ICP-OES	ICP-MS
	Az analitikai eredményből becsült	3σ/S	Csőfal	Platform			
Fe	27 (72)	17 (45)	2,0 (5,3)	1,8 (4,7)	20 (53)	15 (40)	0,64 (1,7)
Mn	4,1 (11)	-	2,2 (5,9)	-	12 (32)	3,7 (10)	0,016 (0,04)

4.3. táblázat LiNbO<sub>3</sub> kristályok adalékelem-tartalma

Kristály		Adalék	Mért koncentráció ± SD (mmol/mol, LiNbO <sub>3</sub> -ra vonatkoztatva)				
Szám	Rész		FAAS	ICP-OES	SS-GFAAS	Oldatos GFAAS	ICP-MS
						Csőfal	
170101	T	Fe	0,43 ± 0,04	0,39 ± 0,06	0,34 ± 0,02	-	-
179911	K	Mn	-	-	0,55 ± 0,01	0,50 ± 0,01	0,67 ± 0,01

T: teteje, K: közepe; a SS-GFAAS eredmények 2, a többi eredmény 3 párhuzamos meghatározás átlagai, SD: standard deviáció

A  $\text{LiNbO}_3$  kristályok különböző analitikai módszerekkel meghatározott adalékelem-koncentrációi a 4.3. táblázatban láthatóak. A SS-GFAAS módszerrel mért koncentrációk viszonylag jól egyeznek az oldatos módszerekkel kapott adatokkal, azonban a t-próba néhány esetben szignifikáns eltérést mutat a 95%-os megbízhatósági szinten. Az optikai egykristályokban az adalékelemek eloszlása gyakran nem homogén. A vizsgált kristályok más részeiből vett minták FAAS módszerrel meghatározott adalékelem-koncentrációi: a 170101 A (alja) mintában  $0,49 \pm 0,02$  mmol/mol Fe és a 179911 T mintában  $1,07 \pm 0,02$  mmol/mol Mn. Ezek az eredmények eltérnek a 170101 T és a 179911 K kristályrészek adalékelem-koncentrációitól, tehát a vizsgált kristályokban sem homogén az adalékelemek eloszlása. Mivel egy kristályszeletet csak egyszer tudunk felhasználni mintakészítésre, a különböző időpontokban, más-más egymáshoz közeli kristályszeletekből vételezett minták mért koncentrációja kismértékben különbözhet, ami magyarázatul szolgálhat a fent tapasztalt eltérésre. A kristályok adalékelem-eloszlása és a mintavétel sajátosságainak figyelembe vételével az eredmények egyezése jónak tekinthető. A kis mintatömegek bemérésével, SS-GFAAS módszerrel kapott Mn-koncentráció nem túlbecsült. A kristálynövesztés során az olvadákhhoz adott adalékelem koncentrációja mindkét esetben 1,0 mmol/mol volt. Ez alapján a mért koncentrációk reálisak, a Fe és a Mn jó hatásfokkal épült be a vizsgált  $\text{LiNbO}_3$  kristályokba.

Mivel a SS-GFAAS módszer nem igényel mintaelőkészítést, a minták teljes elemzése gyorsabb és olcsóbb, mint az oldatos módszerekkel. Egy kristályminta teljes meghatározásának időtartama SS-GFAAS módszerrel 8-10 óra, ami jóval rövidebb az oldatos módszerekkel végzett elemzéshez szükséges időnél. A kristályokból viszonylag kevés minta áll rendelkezésre, ezért elemzésükre a SS-GFAAS előnyös kis mintaigénye miatt. A kidolgozott SS-GFAAS módszer hasonló mátrixú minták esetén elvileg általánosítható úgy, hogy az egyik minta addíciós görbéjéből kalibráló görbét származtatunk [75]. Ez felhasználható a többi minta elemzésére, így azokból csak 5-7 bemérés szükséges, szemben a dolgozatban ismertetett kísérletek során elvégzett 20-30 beméréssel.



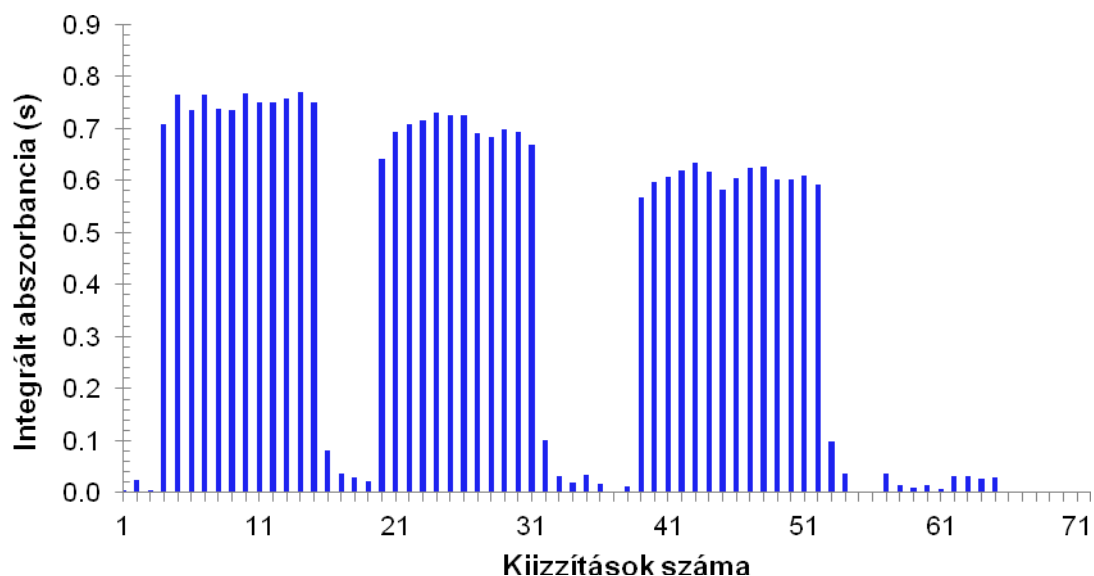
## 4.2. Er és Nd grafitkemencében fellépő memóriahatásának csökkentése CCl<sub>4</sub>-os halogénezéssel

Ritkaföldfémeket mind a LiNbO<sub>3</sub>, mind a Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub> optikai kristályok adalékolására használnak [5, 9-14], így mindkét fajta kristály Er- és Nd-tartalmának meghatározása szükségessé válhat. E minták lehetséges összetevői közül az Er és a Nd meghatározandó elemek és a Nb mátrixalkotó nehezen párolgó, karbidképző elem [15].

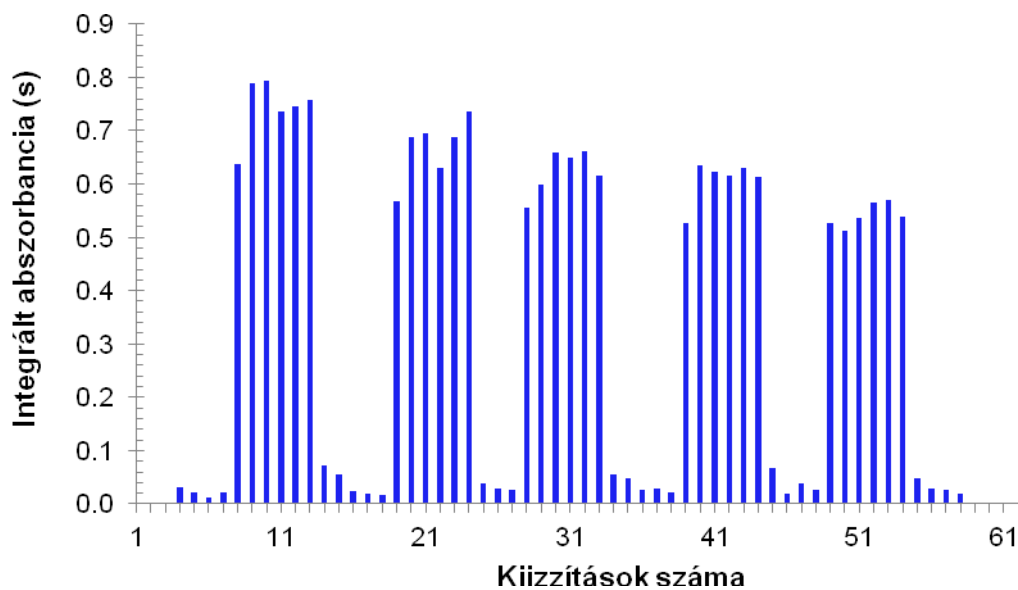
A Nd hagyományos és halogénezéses hevítési programmal különböző közegekben mért memóriajelei a 4.7-4.13. ábrákon láthatóak. Az Er memóriahatását a 4.14-4.16. ábrák szemléltetik. Az elvégzett kísérletekben nyert, a memóriahatást jellemző kvantitatív adatok a 4.4. és a 4.5. táblázatokban találhatóak.

Sósavas közegben, hagyományos hevítési program alkalmazásával a Nd esetében a várakozásoknak megfelelően jelentős memóriahatást tapasztaltunk. A memóriajel a minta abszorbanciájának kb. a 10-15%-a. A Nd vakértéke csak lassan, vagy egyáltalán nem csökken elfogadható értékre (4.7. ábra). A csökkenés nem folyamatos, nem illeszthető rá csökkenő exponenciális burkológörbe, mert többször is előfordul, hogy csökkenő tendencia után egy nagyobb vakérték, illetve csökkenés után növekedés következik. A halogénezéses hevítési program alkalmazása után a memóriahatás számottevő csökkenése tapasztalható és kisebb mértékű a vakértékek fluktuációja (4.8. ábra). Feltűnő, hogy a vak mérések utáni első minta abszorbanciája szinte mindig jóval kisebb az utána következő minták jelénél. Ezt feltehetően a kemencében maradt halogenidek irodalomból már ismert jelcsökkentő hatása okozza. A minták jelének szórása láthatóan nagyobb, mint a hagyományos hevítési program alkalmazása utáni méréseknél. Ez még akkor is igaz, ha a sorozatokban az első minták méréseit nem vesszük figyelembe.

A Nd memóriahatását nem befolyásolja jelentősen a LiNbO<sub>3</sub> mátrix (4.9. ábra). Szembetűnő ugyanakkor, hogy a mintajelek szórása a mátrixot nem tartalmazó oldathoz képest nagy, valamint, hogy a mintajelek nagysága drasztikusan csökken, a harmadik mérési sorozatban már csak kb. feleakkorák az abszorbanciajelek, mint az elsőben. Fontos azonban megjegyezni, hogy e mérések során erős spektrális zavaróhatás lépett fel, annak ellenére, hogy a mátrix koncentrációja a Nd-oldatban csak tizedannyi volt, mint az Er-oldatban, melynek elemzése során nem lépett fel spektrális zavarás.

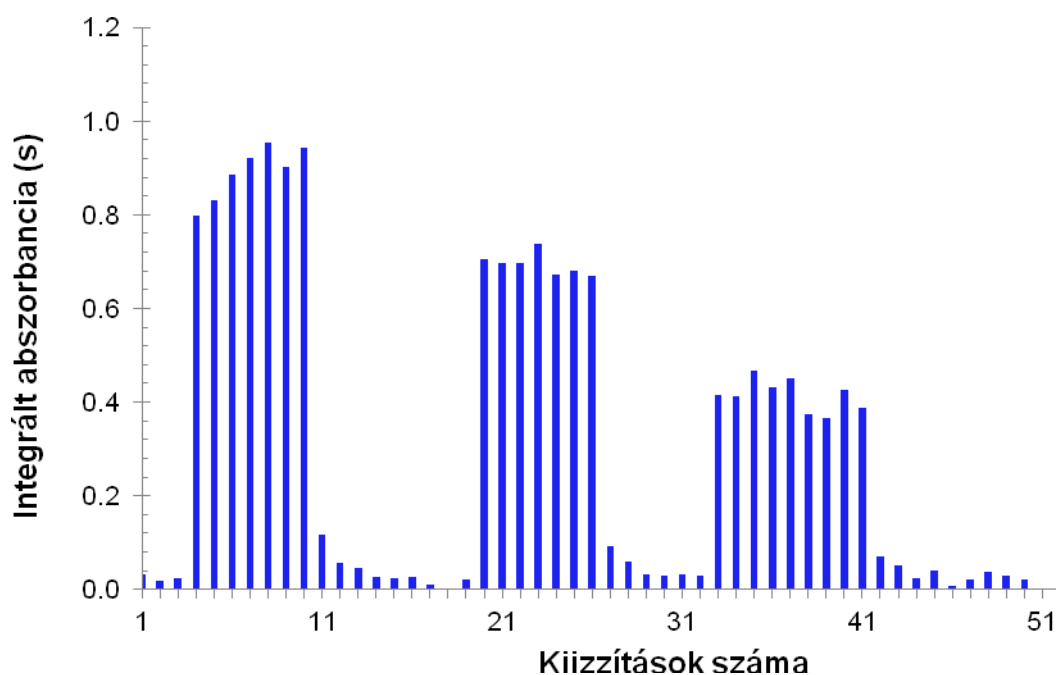


4.7. ábra 10  $\mu\text{mol/L}$  Nd abszorbanciajelei 0,8 mol/L sósavban (4-15, 20-31, 39-52 lépések) és (a rákövetkező,) üres kemencével végzett vak mérések (1-3, 16-19, 32-38, 53-65 lépések), hagyományos hevítési programmal mérve.

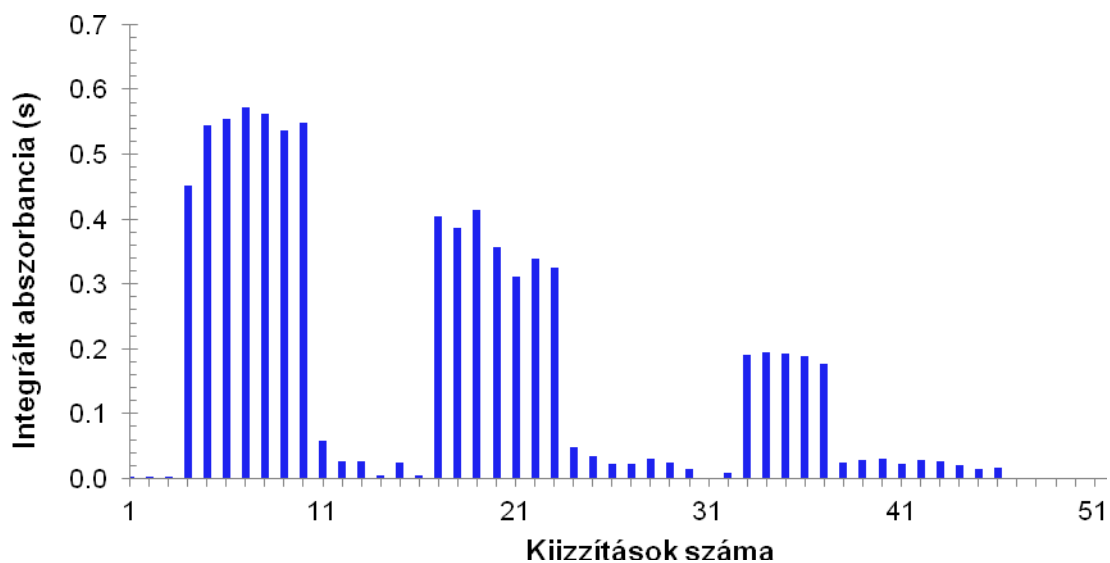


4.8. ábra 10  $\mu\text{mol/L}$  Nd abszorbanciajelei 0,8 mol/L sósavban a hagyományos (8-12, 19-23, 28-32, 39-43, 49-53 lépések) és a halogénezéses hevítési programmal mérve (13, 24, 33, 44, 54 lépések), és (a rákövetkező,) üres kemencével végzett vak mérések (1-7, 14-18, 25-27, 34-38, 45-48, 55-58 lépések) hagyományos hevítési programmal mérve.

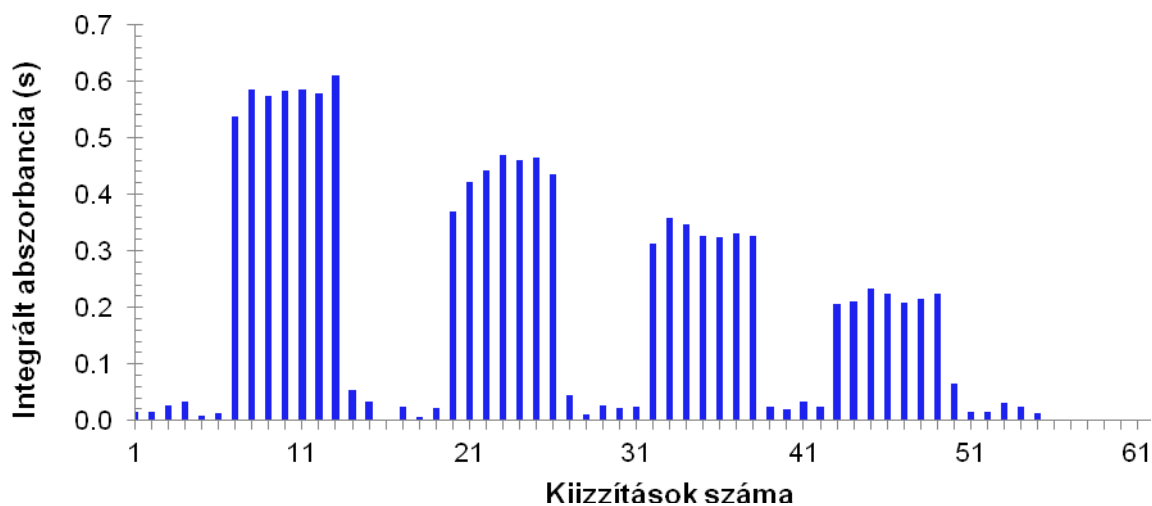
A Nd memóriahatását ezért a továbbiakban olyan oldatokból vizsgáltuk, amelyek még kevesebb mátrixot tartalmaztak. A mátrix koncentrációjának felére csökkentése elégnek bizonyult arra, hogy a spektrális zavarás olyan mértékűre csökkenjen, amelyet a folytonos színeképű (wolfram-halogenid lámpa) háttérkorrektor már képes volt kezelni. Az ilyen körülmények között, hagyományos hevítési programmal végzett mérések eredménye azonban szinte ugyanaz (4.10. ábra). Az abszorbancajelek szórása nagy és nagyságuk drasztikusan csökken. Érdekes módon a memóriajelek kb. feleakkorák, mint a mátrix nélküli, vagy a mátrixot töményen tartalmazó oldatok esetében. Mivel azonban ebben a mérési sorozatban a mintajelek is kb. feleakkorák, a memóriajel ugyanúgy kb. 10-15%-a a mintajelnek, vagyis a memóriahatás ugyanakkora, tehát azt a  $\text{LiNbO}_3$  mátrix nem befolyásolja. (Az ugyanolyan koncentrációjú oldattal mért eltérő jel nagyságokat okozhatja a mérési körülmények közti különbség, pl. másik grafitcső használata.) A vakértékek fluktuációja jelentős, nem írhatóak le jól csökkenő exponenciális burkológörbével.



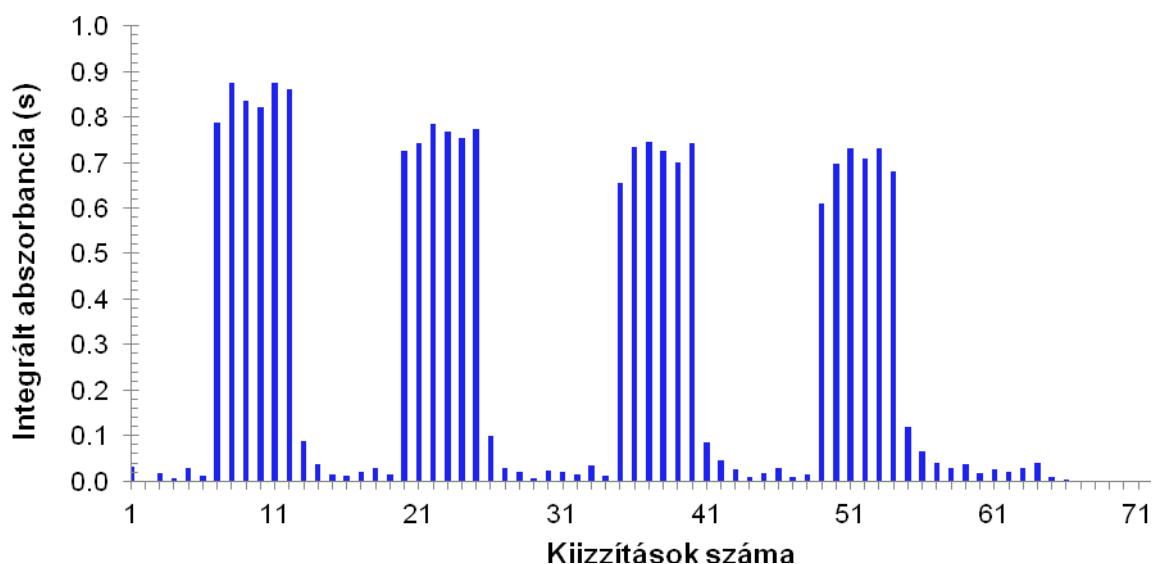
4.9. ábra 10  $\mu\text{mol/L}$  Nd abszorbancajelei 0,001 mol/L lítium-niobát és 0,1 mol/L TAC jelenlétében (4-10, 20-26, 33-41 lépések) és (a rákövetkező,) üres kemencével végzett vak mérések (1-3, 11-19, 27-32, 42-50 lépések), hagyományos hevítési programmal mérve.



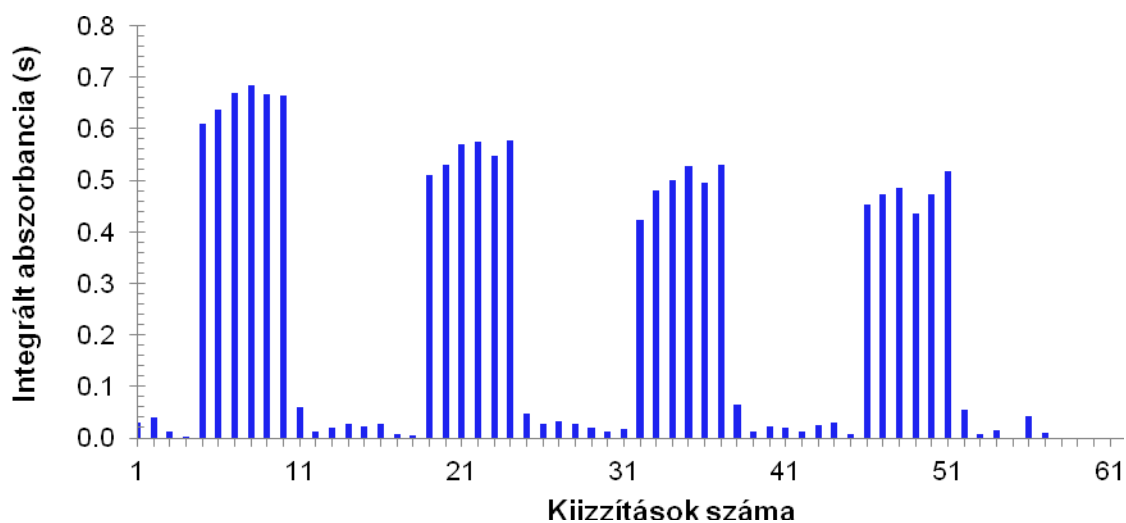
4.10. ábra 10 µmol/L Nd abszorbanciajelei 0,0005 mol/L lítium-niobát és 0,05 mol/L TAC jelenlétében (4-10, 17-23, 33-37 lépések) és (a rákövetkező,) üres kemencével végzett vak mérések (1-3, 11-16, 24-32, 38-46 lépések), hagyományos hevítési programmal mérve.



4.11. ábra 10 µmol/L Nd abszorbanciajelei 0,0005 mol/L lítium-niobát és 0,05 mol/L TAC jelenlétében a hagyományos (7-12, 20-25, 32-37, 43-48 lépések) és a halogénezéses hevítési programmal mérve (13, 26, 38, 49 lépések), és (a rákövetkező,) üres kemencével végzett vak mérések (1-6, 14-19, 27-31, 39-42, 50-55 lépések) hagyományos hevítési programmal mérve.



4.12. ábra 10 µmol/L Nd abszorbanciajelei 0,025 mol/L bizmut-tellurit és 0,05 mol/L TAC jelenlétében (7-12, 20-25, 35-40, 49-54 lépések) és (a rákövetkező,) üres kemencével végzett vak mérések (1-6, 13-19, 26-34, 41-48, 55-66 lépések), hagyományos hevítési programmal mérve.



4.13. ábra 10 µmol/L Nd abszorbanciajelei 0,025 mol/L bizmut-tellurit és 0,05 mol/L TAC jelenlétében a hagyományos (5-9, 19-23, 32-36, 46-50 lépések) és a halogénezéses hevítési programmal mérve (10, 24, 37, 51 lépések), és (a rákövetkező,) üres kemencével végzett vak mérések (1-4, 11-18, 25-31, 38-45, 52-57 lépések) hagyományos hevítési programmal mérve.

**4.4. táblázat Nd memóriahatása különböző közegekben a hagyományos és a halogénezéses hevítési programmal**

	Hagyományos hevítési program					Halogénezéses hevítési program				
Közeg	Ábra	Jel (s)	Vak (s)	Mem. (%)	Átl. mem. (%)	Ábra	Jel (s)	Vak (s)	Mem. (%)	Átl. mem. (%)
HCl	4.7.	0,7499	0,0817	10,9	14,1	4.8.	0,7582	0,0725	9,6	8,7
		0,6692	0,1003	15,0			0,7350	0,0387	5,3	
		0,5919	0,0975	16,5			0,6155	0,0544	8,8	
							0,6131	0,0677	11,0	
							0,5391	0,0478	8,9	
LiNbO <sub>3</sub>	4.9. <sup>a</sup>	0,9417	0,1182	12,6	14,9	4.11.	0,6103	0,0529	8,7	8,7
		0,6692	0,0919	13,7			0,4358	0,0439	10,1	
		0,3872	0,0711	18,4			0,3263	0,0241	7,4	
	4.10. <sup>b</sup>	0,5485	0,0573	10,5						
		0,3249	0,0479	14,7						
		0,1775	0,0252	14,2						
Bi <sub>2</sub> TeO <sub>5</sub>	4.12.	0,8607	0,0869	10,1	13,0	4.13.	0,6630	0,0586	8,8	10,0
		0,7737	0,1001	12,9			0,5762	0,0484	8,4	
		0,7423	0,0847	11,4			0,5288	0,0646	12,2	
		0,6803	0,1184	17,4			0,5167	0,0552	10,7	

Jel: a minta bemérésével végzett mérési sorozat utolsó integrált abszorbanancia-értéke, vak: a minta bemérése nélkül végzett (vak) mérési sorozat első integrált abszorbanancia-értéke, mem.: a memóriajel %-os értéke,  $\text{mem} = (\text{vak}/\text{jel}) \cdot 100\%$  összefüggéssel számítva, átl. mem.: a memóriajelek %-os értékének az átlaga, <sup>a</sup>: 0,001 mol/L lítium-niobát, <sup>b</sup>: 0,0005 mol/L lítium-niobát.

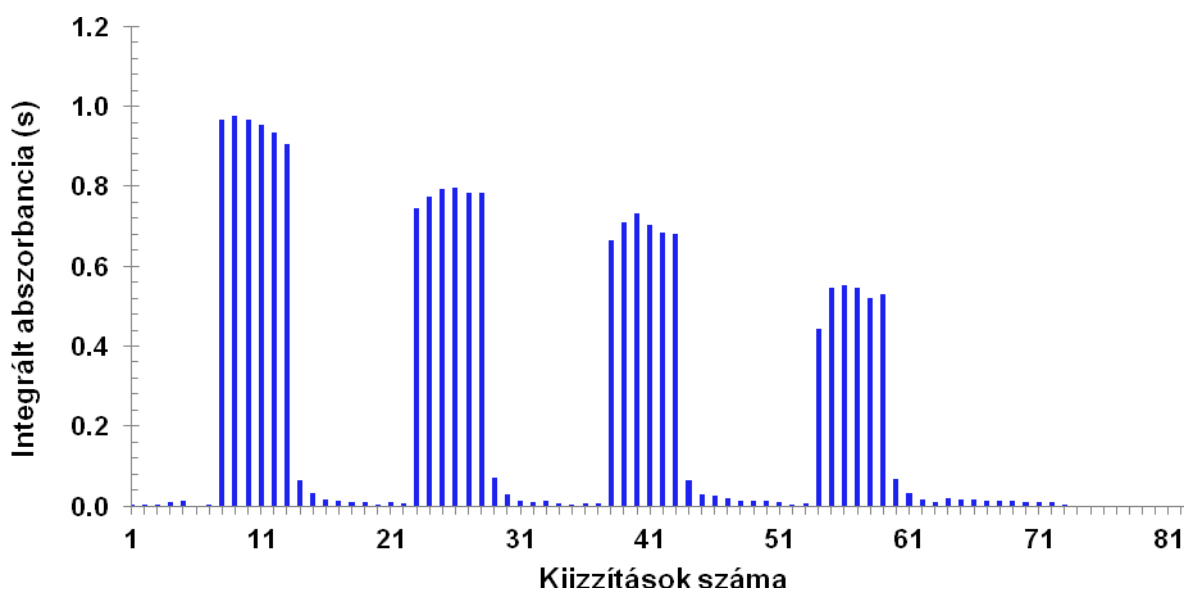
A halogénezéses kihevítési program alkalmazásával a Nd memóriajelek kisebbek. A Nd mintajelek nagysága ugyanolyan drasztikusan csökken, mint a hagyományos kihevítési programmal (4.11. ábra). A vakértékek fluktuációja nagy. Érdekes, hogy ezúttal a mérési sorozatok első mintajelei alig kisebbek az utánuk következőknél. Ennek az lehet az oka, hogy halogénezéskor a kloridokkal nemcsak a Nd, hanem a Nb is reagál, így kevesebb klorid tud a kemencében maradni. Az első minta elemzésekor ennek nagy része a minta nióbiumtartalmával lép reakcióba, így a neodímiummal csak a kloridok kis hányada tud reagálni.

A hagyományos hevítési programmal a Nd memóriajele  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  mátrix jelenlétében ugyanúgy 10-15% körüli (4.12. ábra), mint a sósavas oldatban. A vakértékek ugyanúgy nehezen csökkennek le és fluktuálnak. A mintajelek nagysága nem változik drasztikusan, de a szórásuk nagyobb, mint a mátrix hiányában. A halogénezéses hevítési programmal a Nd memóriajele csökken (4.13. ábra). A vakértékek fluktuációja valamivel kisebb, mint a hagyományos hevítési programmal. Az első mintajelek jellemzően kisebbek az utánuk következőknél, a sorozatok első pár mérésénél a mintajelek lépcsőzetesen növekednek. Mivel a  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  illékony mátrix [128, 141], halogénezéskor csak elhanyagolható mennyiségben van jelen a kemencében, így annak jelcsökkentő hatását nem képes mérésélni.

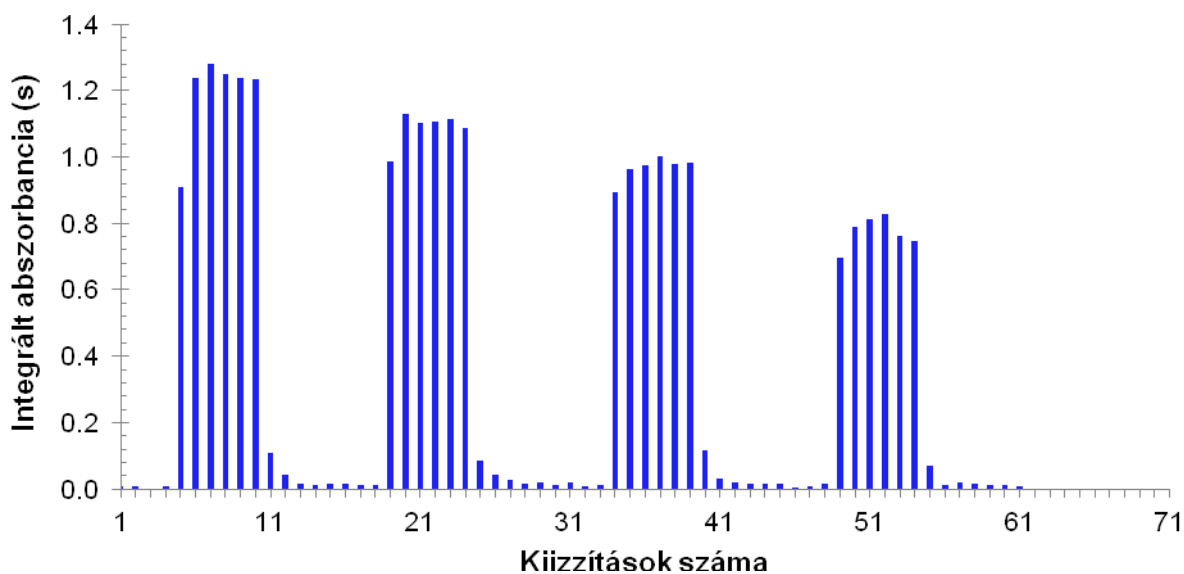
Sósavas közegben, hagyományos hevítési program alkalmazásával az Er esetében jelentős memóriahatást tapasztaltunk. A memóriajel a minta abszorbanciájának kb. a 10%-a. Az Er vakértéke csak az üres kemence 15-szöri kiizzítását követően csökken elfogadható értékre. Mivel a kiizzítást 2600-2650 °C hőmérsékleten végezzük, ez rendkívüli módon csökkenti a grafitcső élettartamát. A halogénezéses hevítési program használatával az Er memóriajele kb. a huszadára csökkenthető.

$\text{LiNbO}_3$  mátrix jelenlétében, hagyományos hevítési program alkalmazásával az Er memóriajele kb. a 3-szorosa a mátrixot nem tartalmazó oldatból mért memóriajelnek. A nehezen párolgó mátrix tehát felerősíti az Er memóriahatását. Korábbi munkánk során végzett XANES és EPMA mérésekből tudjuk, hogy a  $\text{LiNbO}_3$  mátrixból a pirolízis és az atomizáció után fémes színű bevonat marad vissza a platformon, illetve a grafitcsőben (4.1. fejezet). A bevonatot az elemi és a karbid állapotokhoz közeli állapotú Nb alkotja. A bevonat képződése jelentősen megváltoztatja a grafitfelszínt, ami rendkívül fontos szerepet játszik a kemencében végbemenő reakciók során. Ez magyarázatot adhat arra, hogy a  $\text{LiNbO}_3$  mátrix jelenléte felerősítette az Er memóriahatását és a Nd abszorbanciajeleinek drasztikus csökkenését okozta, valamint megnövelte azok szórását. A halogénezéses kihevítési program alkalmazásával az Er memóriajelek kisebbek.

A  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  viszonylag illékony mátrix [128, 141], ezért nem várható, hogy olyan nagy mértékben befolyásolja az Er viselkedését a grafitkemencében, mint a  $\text{LiNbO}_3$ . Az Er hasonlóan viselkedik  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  mátrix jelenlétében, mint annak hiányában (4.14. ábra). A memóriajelek ugyanúgy 10% körüliek és a vakértékek lassan csökkennek elfogadható értékűre. A neodímiummal ellentétben az Er vakértékei alig fluktuálnak, csökkenésük szinte folyamatos és jól leírhatók csökkenő exponenciális burkológörbével. A mintajelek szórása nagy és a mérés végére jelentősen, kb. a kétharmadukra csökkennek. A hagyományos hevítési programmal végzett mérések eredményei mind az Er, mind a Nd esetében,  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  mátrix jelenlétében és hiányában is egyeznek az irodalmi

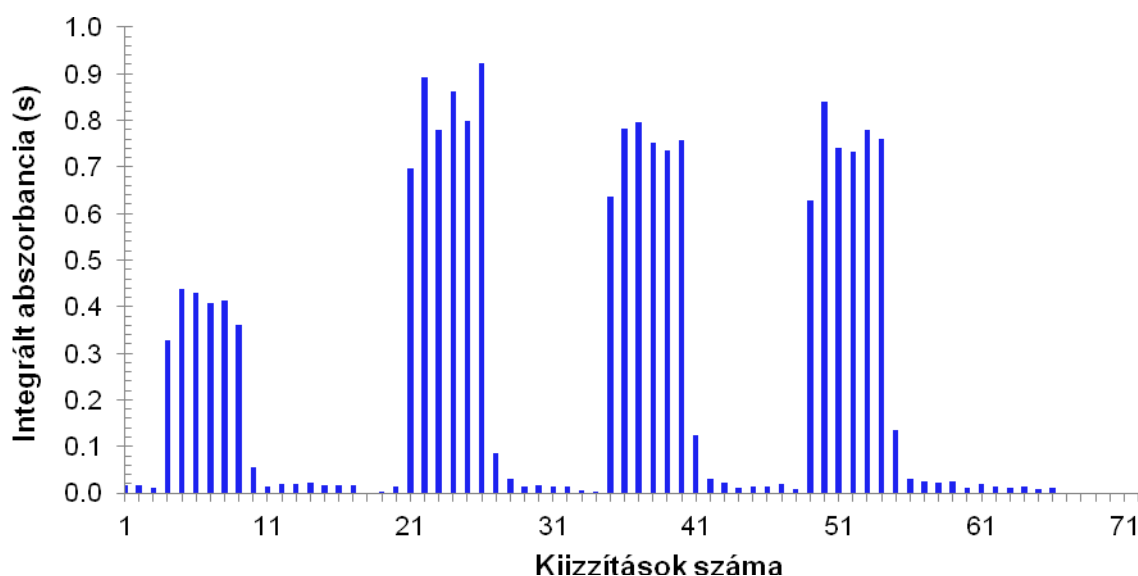


4.14. ábra 2  $\mu\text{mol/L}$  Er abszorbanciajelei 0,025 mol/L bizmut-tellurit és 0,05 mol/L TAC jelenlétében (8-13, 23-28, 38-43, 54-59 lépések) és (a rákövetkező,) üres kemencével végzett vak mérések (1-7, 14-22, 29-37, 44-53, 60-73 lépések), hagyományos hevítési programmal mérve.



4.15. ábra 2  $\mu\text{mol/L}$  Er abszorbanciajelei 0,025 mol/L bizmut-tellurit és 0,05 mol/L TAC jelenlétében a hagyományos (5-9, 19-23, 34-38, 49-53 lépések) és a halogénezéses hevítési programmal mérve (10, 24, 39, 54 lépések, 2100 °C), és (a rákövetkező,) üres kemencével végzett vak mérések (1-4, 11-18, 25-33, 40-48, 55-61 lépések) hagyományos hevítési programmal mérve.





4.16. ábra 2  $\mu\text{mol/L}$  Er abszorbancajelei 0,025 mol/L bizmut-tellurit és 0,05 mol/L TAC jelenlétében a hagyományos (4-8, 21-25, 35-39, 49-53 lépések) és a halogénezéses hevítési programmal mérve (9, 26, 40, 54 lépések, 1900 °C), és (a rákövetkező,) üres kemencével végzett vak mérések (1-3, 10-20, 27-34, 41-48, 55-66 lépések) hagyományos hevítési programmal mérve.

tapasztalatokkal [109, 128, 140, 141]. Az Er memóriajelei valamivel kisebbek a halogénezéses hevítési programmal (4.15. ábra), de meglepő módon nem csökkennek olyan mértékben, mint sósavas közegben. A vakértékek nem fluktuálnak, illeszthető rájuk csökkenő exponenciális burkológörbe és valamivel gyorsabban csökkennek elfogadható értékre, mint a hagyományos hevítési programmal. A sorozatok első mintajelei kisebbek az utánuk következőknél, lépcsőzetes emelkedés is előfordul. Az Er méréseket ebben az esetben elvégeztük úgy is, hogy a halogénezéses hevítési program során a kiizzítás hőmérséklete a szokásos 2100 °C helyett csak a Nd meghatározásokhoz alkalmazott 1900 °C volt (4.16. ábra). A memóriahatás azonban ekkor nő, és a mintajelek szórása is növekszik. (Az első mérési sorozat után kicseréltük a grafitcsövet, ezért különbözik az jelentősen a többitől.) Ezek az eredmények arra világítanak rá, hogy ahhoz, hogy a halogénezési lépéssel kiegészített hevítési programot sikeresen tudjuk alkalmazni a memóriahatás csökkentésére, a halogénezési eljárást minden esetben optimálni kell az aktuális feladat szerint.

**4.5. táblázat Er memóriahatása különböző közegekben a hagyományos és a halogénezéses hevítési programmal**

	Hagyományos hevítési program					Halogénezéses hevítési program					
Közeg	Ábra	Jel (s)	Vak (s)	Mem. (%)	Átl. mem. (%)	Ábra	Jel (s)	Vak (s)	Mem. (%)	Átl. mem. (%)	
HCl	-	0,4605	0,0522	11,3	-	-	0,4864	0,0033	0,7	0,6	
							0,4684	0,0023	0,5		
							0,4584	0,0023	0,5		
LiNbO <sub>3</sub>	-	0,5454	0,1512	27,7	-	-	0,4790	0,0190	4,0	6,0	
							0,3910	0,0210	5,4		
							0,3540	0,0200	5,7		
							0,3100	0,0200	6,5		
							0,2900	0,0170	5,9		
							0,2310	0,0200	8,7		
Bi <sub>2</sub> TeO <sub>5</sub>	4.14.	0,9054	0,0657	7,3	9,7	4.15. <sup>a</sup>	1,2347	0,1099	8,9	9,4	
		0,7825	0,0707	9,0			1,0876	0,0838	7,7		
		0,6801	0,0660	9,7			0,9828	0,1162	11,8		
		0,5306	0,0678	12,8			0,7463	0,0695	9,3		
						4.16. <sup>b</sup>	0,3607	0,0550	15,3	14,6	
							0,9222	0,0854	9,3		
							0,7574	0,1231	16,3		
							0,7596	0,1349	17,8		

Jel: a minta bemérésével végzett mérési sorozat utolsó integrált abszorbancia-értéke, vak: a minta bemérése nélkül végzett (vak) mérési sorozat első integrált abszorbancia-értéke, mem.: a memóriajel %-os értéke,  $\text{mem} = (\text{vak}/\text{jel}) \cdot 100\%$  összefüggéssel számítva, átl. mem.: a memóriajelek %-os értékének az átlaga, <sup>a</sup>: halogénezés 2100 °C-on, <sup>b</sup>: halogénezés 1900 °C-on.

Lehetséges, hogy néhány esetben több, illetve kevesebb CCl<sub>4</sub> adagolása lenne szükséges. Ez a halogénezési eljárás módosításával érhető el, amelyben csökkenteni, illetve növelni kell a CCl<sub>4</sub> részleges elpárologtatásának időtartamát, illetve hőmérsékletét. Az is elképzelhető, hogy más halogénezési hőmérséklet alkalmazásával javítható az eljárás hatékonysága. A halogénezési eljárás további optimálásával feltehetően hatékonyabbá tehető a LiNbO<sub>3</sub> mátrixot tartalmazó Er és Nd mintaoldatok memóriahatásának csökkentése.

Az ismertetett kísérletekkel igazoltuk, hogy az Er és a Nd memóriahatása hatékonyan csökkenthető a kidolgozott  $\text{CCl}_4$ -os halogénezési eljárással, illetve a halogénezési eljárással kiegészített hevítési program alkalmazásával. A kemencében maradó halogenidek azonban jelcsökkentő hatást fejthetnek ki és növelhetik a mintajelek szórását.

A halogénezési eljárás felhasználásával kidolgoztunk egy új GFAAS módszert Er és Nd adalékelemek meghatározására  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  kristályokban. Ennek során a mintaoldatokból a párhuzamos méréseket a hagyományos hevítési programmal végeztük, a halogénezési lépéssel kiegészített hevítési programot a sorozat utolsó mérésénél használtuk. Ezt egy vak mérés követte, a kemencében maradt kloridok eltávolítása céljából. A minták abszorbanciajelének csökkenését matematikai korrekció alkalmazásával vettük figyelembe. A módszer részletes leírása a 3.1. és a 3.2. fejezetekben található.

Az összehasonlítás kedvéért a feltárt kristálymintákat hagyományos GFAAS módszerrel is elemeztük, amelyet a [128, 141] referenciák alapján dolgoztunk ki. A két GFAAS módszer analitikai teljesítményjellemzői a 4.6. táblázatban találhatók.

Mátrixillesztésre egyik GFAAS módszer, illetve meghatározandó elem esetében sem volt szükség, a kalibrációt egyszerű sósavas összehasonlító oldatokkal végeztük. A halogénezési módszer érzékenysége (a kalibráló egyenes meredeksége) 10-25%-kal kisebb, mint a hagyományos módszeré. A kalibráló egyenesek korrelációs együtthatói (R) egyik esetben sem rosszabbak, mint 0,9993. A kisebb érzékenység ellenére a halogénezési módszerrel elért kimutatási határok jobbakként, mint a hagyományos módszerrel elérték, az Er esetében 15, a Nd esetében 22 %-kal. Ez a vakértékek kisebb fluktuációjának köszönhető. A karakterisztikus tömegek azonban a hagyományos módszer esetében jobbakként, több, mint 10%-kal. Ezt vélhetően a kemencében maradt halogenidek jelcsökkentő hatása okozza. A [128, 141] referenciák irodalmi értékeivel összehasonlítva a hagyományos és a halogénezési módszer kimutatási határai és karakterisztikus tömegei reálisak. Az elért érzékenységek, kimutatási határok és karakterisztikus tömegek mindkét módszer esetében jobbakként az irodalmi értékeknél. A halogénezési módszerrel az Er szilárd kristályra vonatkozó kimutatási határa kb. négyszer, a Nd szilárd kristályra vonatkozó kimutatási határa kb. nyolcszor jobb az idézett irodalmi adatoknál.

**4.6. táblázat A GFAAS módszerek analitikai teljesítményének jellemzői**

Elem	Paraméter	GFAAS módszer	
		Hagyományos	Halogénezéses
Er	Oldatos kimutatási határ ( $\mu\text{mol/L}$ )	0,020	0,017
	Szilárd kristályra vonatkozó kimutatási határ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	0,80	0,68
	Szilárd kristályra vonatkozó kimutatási határ ( $\mu\text{g/g}$ )	0,21	0,18
	Karakterisztikus tömeg (pg)	16	18
	Érzékenység (s L/ $\mu\text{mol}$ )	0,85	0,76
	Dinamikus tartomány ( $\mu\text{mol/L}$ )	0,1-1,5	
	Kalibráló oldatok száma	6	
Nd	Oldatos kimutatási határ ( $\mu\text{mol/L}$ )	0,35	0,27
	Szilárd kristályra vonatkozó kimutatási határ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	14	11
	Szilárd kristályra vonatkozó kimutatási határ ( $\mu\text{g/g}$ )	3,2	2,5
	Karakterisztikus tömeg (pg)	199	241
	Érzékenység (s L/ $\mu\text{mol}$ )	0,0619	0,0467
	Dinamikus tartomány ( $\mu\text{mol/L}$ )	0,5-10	
	Kalibráló oldatok száma	5	

Tapasztalataink szerint a halogénezési módszer a grafitcsövek gyorsabb öregedését okozza, mint a hagyományos módszer. A kiizzítások számának növekedésével az érzékenység csökken és a cső élettartama rövidül. Kísérleteink során a hagyományos módszerrel 150-200, a halogénezési módszerrel 80-120 kiizzítás volt a grafitcsövek élettartama. Ez annak tükrében meglepő, hogy a halogénezés során a  $\text{CCl}_4$ -ből felszabaduló szén regenerálja a pirolitikus grafitréteget. Feltehetően a képződő kloridok megtámadják és károsítják a grafitfelszínt, például interkalációs vegyületek képzése által [41].

A halogénezési és a hagyományos GFAAS módszerrel, valamint az ellenőrzésre használt XRF technikával kapott adalékelem-koncentrációk a 4.7. táblázatban láthatóak. A 79504 TM minta Nd-koncentrációja a GFAAS kimutatási határokhoz közeli érték. Az XRF technika kimutatási képessége nem elég ilyen kis koncentráció meghatározásához. Az XRF módszerrel kapott eredmények bizonytalansága viszonylag nagy.

**4.7. táblázat**  **$\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  kristályok adalékelem-tartalma**

Kristály		Adalék	Mért koncentráció $\pm$ SD (mmol/mol)		
Szám	Rész		Hagyományos GFAAS	Halogénezési GFAAS	XRF
79506	K	Er	$0,909 \pm 0,031$	$0,890 \pm 0,025$	$0,938 \pm 0,048$
	A		$0,137 \pm 0,010$	$0,129 \pm 0,016$	$0,122 \pm 0,051$
	TM		$0,056 \pm 0,002$	$0,055 \pm 0,004$	$0,062 \pm 0,027$
79504	K	Nd	$0,791 \pm 0,023$	$1,016 \pm 0,092$	$0,974 \pm 0,090$
	A		$0,090 \pm 0,003$	$0,092 \pm 0,008$	$0,102 \pm 0,041$
	TM		$0,022 \pm 0,002$	$0,029 \pm 0,002$	Nem mérhető

K: közepe, A: alja; TM: növesztési tégelymaradék, az eredmények 3 párhuzamos meghatározás átlagai, SD: standard deviáció

A három analitikai módszerrel kapott koncentrációk viszonylag jól egyeznek. A statisztikai összehasonlítás során az ellenőrzéshez használt XRF módszerrel kapott eredményekhez viszonyítottuk a két GFAAS módszerrel kapott eredményeket. A halogénezési módszer esetében a t-próbák a 95%-os megbízhatósági szinten nem adtak szignifikáns eredményt, tehát a 2 eredményssor statisztikailag 95%-os biztonsággal azonosnak tekinthető. Ezzel szemben a hagyományos GFAAS módszerrel kapott eredmények közül a 79504 K Nd-koncentráció szignifikánsnak bizonyult. A kristálynövesztés során az olvadékhoz adott adalékelem koncentrációja mindkét esetben 1,0 mmol/mol volt, a mért koncentrációk ez alapján reálisak.

A mért adalékelem-koncentrációk azt mutatják, hogy mind az Er, mind pedig a Nd rendkívül jó hatásfokkal épül be a  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  egykristályba a növesztés során. Az adalékelem-eloszlás a kristály hossz tengelye mentén egyik esetben sem homogén: mindkét kristály alja kb. egy nagyságrendnyivel kevesebb adalékelemet tartalmaz, mint a közepe.

A kidolgozott,  $\text{CCl}_4$ -os halogénezési lépést tartalmazó GFAAS módszer hatékonyan csökkenti az Er és a Nd memóriahatását. Megvalósítása egyszerű és olcsó. Az irodalomban közölt halogénezési módszerekkel ellentétben nem teszi szükségessé a GFAAS spektrométer gázbevezető rendszerének módosítását. Alkalmazásával az irodalomban közölt, szilárd kristályra vonatkozó kimutatási határoknál jobbakat értünk el.

## 5. Alkalmazási lehetőségek

A SS-GFAAS általában „problémás” analitikai helyzetekben kerül előtérbe, ilyenek pl. a nehezen vagy egyáltalán nem feltárható minták elemzése, a rendkívül kis, oldatosan nem mérhető koncentrációk meghatározása, vagy ha kevés minta áll rendelkezésre. Az általunk kidolgozott SS-GFAAS módszer az említett helyzetekben alkalmazva arra jelenthet megoldást, ha erős nem-spektrális zavaróhatások lépnek fel, pl. egy nehezen párolgó mátrix miatt. Ezenkívül a Fe és a Mn meghatározására kidolgozott SS-GFAAS módszer rendkívül rugalmas, ezért széles koncentrációtartomány meghatározására alkalmas. A mai korszerű, programozható atomabszorpciós berendezésekre adaptálva a módszer nagyrészt automatizálható, ekkor egyedül a bemérések elvégzése tenne szükségessé manuális munkát.

A  $\text{CCl}_4$ -os halogénezési eljárás hatékonyan távolítja el a grafitkemencéből a nehezen párolgó mintaalkotókat. Ez felhasználható a grafitkemence, illetve a platform tisztítására és regenerálására is, valamint Er és Nd meghatározásakor csökkenti a memóriahatást, ami jobb kimutatási határok elérését teszi lehetővé. A kidolgozott halogénezési eljárás nagy előnye, hogy kivitelezése egyszerű és olcsó, az irodalomban közölt módszerek többségével ellentétben nem teszi szükségessé a GFAAS spektrométer gázbevezető rendszerének módosítását. Megfelelő optimálás után alkalmazható más, nehezen párolgó elemek meghatározásakor, akár nehezen párolgó mátrixok jelenlétében is. Hasznos lehet nehezen párolgó minták SS-GFAAS elemzése során is. Mivel nehezen párolgó vegyületek a THGA kemencékben is keletkeznek, a halogénezési eljárás alkalmazása e kemencetípus használata esetén is indokolt lehet.

Mindkét kidolgozott módszer adaptálható az elektrotermikus párologtatást alkalmazó analitikai technikákhoz, mint az ETV-ICP-OES és az ETV-ICP-MS. Ezekben a technikákban alkalmazva a halogénezési eljárás feltehetően a mintatovábbítás hatékonyságát is javítaná.

## 6. Összefoglalás

### 6.1. A doktori értekezés tézisei

1.) Új, szilárdmintás GFAAS módszert dolgoztam ki Mn és Fe adalékelemek meghatározására  $\text{LiNbO}_3$  optikai egykristályból. A mérési körülményeket az oldatosan felvett Welz-féle előkezelési és atomizációs görbék alapján optimáltam. A kalibrációt a hárompont-bebecsléses standard addíciós módszerrel végeztem. A kidolgozott SS-GFAAS módszer megbízhatóságát több, független analitikai módszerrel ellenőriztük. Az új SS-GFAAS módszer megoldást jelenthet erős nem-spektrális zavaróhatások fellépésére, pl. egy nehezen párolgó mátrix jelenlétében. A módszer rendkívül rugalmas, ezért széles koncentrációtartomány meghatározására alkalmas, akár az ICP-MS technikaéval összemérhető kimutatási képességet is elérheti.

2.) Kidolgoztam egy új számítási módszert a kimutatási határ bebecslésére a hárompont-bebecsléses standard addíciós módszer szilárdmintás GFAAS-beli alkalmazása esetén. Eszerint a mért koncentrációt kell megszorozni az addíciós görbe pontjainak számításához felhasznált és a platformra maximálisan bemérhető mintatömegek arányával. Mivel a mérési körülmények rugalmasan a minta koncentrációjához igazíthatók, az így számított kimutatási határ csak az adott körülmények között elérhető kimutatási képességet tükrözi, nem pedig a módszer valódi határait.

3.) Új számítási módszert dolgoztam ki az elérhető legjobb kimutatási határ bebecslésére a hárompont-bebecsléses standard addíciós módszer alkalmazása esetén. Ennek alapja, hogy a mérési körülmények érzékenységét a karakterisztikus tömegek számszerűen tükrözik. Ezért referenciaként a lehető legérzékenyebb körülményekhez, illetve az azt jellemző karakterisztikus tömeghez viszonyítjuk az aktuális SS-GFAAS mérés érzékenységét és karakterisztikus tömegét. Az elérhető legjobb, „elméleti” kimutatási határt úgy becsülhetjük meg, hogy az aktuális SS-GFAAS mérési körülmények között számított kimutatási határt elosztjuk a SS-GFAAS és a lehető legérzékenyebb, oldatmintás mérési körülményeket jellemző karakterisztikus tömegek arányával. A Mn esetében nem végeztünk mérést a lehető legérzékenyebb körülmények között, ezért csak az adott elemzővonalon elérhető legjobb kimutatási határt tudtam megbecsülni. A Fe elméleti kimutatási határa alapján a



kidolgozott SS-GFAAS módszerrel elérhető az ICP-MS technikáival összemérhető kimutatási képesség.

4.) Új halogénezési eljárást alkalmaztam nehezen párologó mintaalkotók grafitkemencében fellépő memóriahatásának kiküszöbölésére, amelynek lényege, hogy a grafitkemencébe folyékony  $\text{CCl}_4$ -ot pipettázunk, majd azt részlegesen elpárologtatjuk és a kemencében maradó  $\text{CCl}_4$ -dal halogénezünk. Ez az eljárás egyszerűbb és olcsóbb az irodalomban közölt eljárások többségénél, mert azokkal ellentétben nem teszi szükségessé a GFAAS spektrométer gázbevezető rendszerének a módosítását. Ez a halogénezési eljárás alkalmas használt, szennyezett grafitcsövek és platformok tisztítására és azok pirolitikusgráfit-rétegének a regenerálására.

Igazoltam, hogy az új  $\text{CCl}_4$ -os halogénezési eljárással hatékonyan csökkenthető az Er és a Nd grafitkemencében fellépő memóriahatása. A kemencében maradó kloridok azonban jelcsökkentő hatást fejthetnek ki a következő mérések során. Mindez feltárt  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  és  $\text{LiNbO}_3$  mátrixok jelenlétében és mátrixot nem tartalmazó közegben is igaz. A vizsgált közegekben mind az Er, mind a Nd esetében feltehetően tovább javítható a halogénezési eljárás hatékonysága annak további optimalizálásával.

5.) A  $\text{CCl}_4$ -os halogénezési eljárás felhasználásával új GFAAS módszert dolgoztam ki Er és Nd adalékelemek meghatározására  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  optikai egykristályokból. Ennek lényege, hogy a hagyományos GFAAS hevítési program tisztítási lépését a halogénezési eljárással helyettesítjük és egy-egy mérési sorozat (3-5 mérés) végén ezt a módosított hevítési programot alkalmazzuk. Ezután célszerű egy vak mérést beiktatni a kemencében maradó kloridok eltávolítása céljából. A kalibrációt egyszerű vizes összehasonlító oldatokkal végeztem. A kidolgozott új GFAAS módszerrel az Er esetében  $0,18 \mu\text{g/g}$ , a Nd esetében  $2,5 \mu\text{g/g}$  kimutatási határt értem el a szilárd kristályra vonatkoztatva. A kidolgozott módszer megbízhatóságát XRF spektrometriával ellenőriztük.

## **6.2. Atomabszorpciós spektrometriai kutatások optikai egykristályok vizsgálatára (összefoglalás)**

Kidolgoztam egy új, szilárdmintás GFAAS módszert Mn és Fe adalékelemek meghatározására  $\text{LiNbO}_3$  optikai egykristályból. A mérési körülményeket az oldatosan felvett Welz-féle előkezelési és atomizációs görbék alapján optimalám. A kalibrációt a hárompont-becsléses standard addíciós módszerrel végeztem. A kidolgozott SS-GFAAS módszer megbízhatóságát több, független analitikai módszerrel (FAAS, ICP-OES, ICP-MS) ellenőriztük.

Új számítási módszert dolgoztam ki a kimutatási határ becslésére a hárompont-becsléses standard addíciós módszer alkalmazása esetén. Eszerint a mért koncentrációt kell megszorozni az addíciós görbe pontjainak számításához felhasznált és a platformra maximálisan bemérhető mintatömegek arányával. Mivel az így számított kimutatási határ a SS-GFAAS módszer rugalmasságából adódóan nem tükrözi annak valódi határait, kidolgoztam egy eljárást az elérhető legjobb, „elméleti” kimutatási határ becslésére. A SS-GFAAS kimutatási határát elosztjuk a SS-GFAAS és a lehető legérzékenyebb, oldatmintás GFAAS mérési körülményeket jellemző karakterisztikus tömegek arányával.

Alkalmaztam egy új halogénezési eljárást, amelynek során a grafitkemencébe folyékony  $\text{CCl}_4$ -ot pipetázunk, majd azt részlegesen elpárologtatjuk és a kemencében maradó  $\text{CCl}_4$ -dal halogénezünk nehezen párolgó mintakomponenseket. Ez egyszerűbb és olcsóbb az irodalomban közölt eljárások többségénél, mert azokkal ellentétben nem teszi szükségessé a GFAAS spektrométer gázbevezető rendszerének a módosítását. Igazoltam, hogy az új eljárással végzett  $\text{CCl}_4$ -os halogénezéssel hatékonyan csökkenthető az Er és a Nd grafitkemencében fellépő memóriahatása,  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  és  $\text{LiNbO}_3$  mátrixok jelenlétében is. A kemencében maradó kloridok azonban jelesökkentő hatást fejthetnek ki a következő mérések során.

A  $\text{CCl}_4$ -os halogénezési eljárás felhasználásával új GFAAS módszert dolgoztam ki Er és Nd adalékelemek meghatározására  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  optikai egykristályokból. A hagyományos GFAAS hevítési program tisztítási lépését a halogénezési eljárással helyettesítjük és minden mérési sorozat (3-5 mérés) végén ezt a módosított hevítési programot alkalmazzuk, majd egy vak mérést végzünk a kemencében maradó kloridok eltávolítása céljából. A kalibrációt egyszerű vizes összehasonlító oldatokkal végeztem. Erbiumra négyszer, neodímiumra nyolcszor jobb szilárd kristályra vonatkozó kimutatási határt értem el, mint az irodalmi értékek. A módszer megbízhatóságát XRF spektrometriával ellenőriztük.

### **6.3. Atomic Absorption Spectrometric Studies for the Analysis of Optical Single Crystals (Abstract)**

A novel solid-sampling (SS-) GFAAS method for the determination of Mn and Fe dopants in LiNbO<sub>3</sub> optical single crystals has been developed. For the optimization of the measurement conditions, the Welz-type pyrolysis and atomization curves recorded by solution-based GFAAS were used. Calibration was performed by the „Three-Point Estimation Standard Additional Method”. The reliability of this SS-GFAAS method was checked by numerous, independent analytical techniques (FAAS, ICP-OES, ICP-MS).

A new calculation method for the estimation of the LOD in SS-GFAAS using the Three-Point Estimation Standard Additional Method has been elaborated. The measured concentration in the sample was multiplied by the ratio of the sample mass used for the calculation of the points of the addition curve and the maximum sample mass, which could be weighed onto the platform. As a consequence of the flexibility of the SS-GFAAS method, LODs calculated in this manner do not reflect its real limits. Hence a novel procedure for the estimation of the best attainable, „theoretical” LOD has also been developed. The SS-GFAAS LOD was divided by the ratio of the characteristic masses belonging to the SS-GFAAS and to the most sensitive, „solution-based” GFAAS conditions.

A novel halogenating procedure has been applied, in which liquid CCl<sub>4</sub> is pipetted into the graphite furnace, then it is partially evaporated and the CCl<sub>4</sub> remaining in the furnace was employed to halogenate the refractory sample components. This procedure is simpler and cheaper than most of the methods published in the literature, since it does not require any modification of the GFAAS spectrometer’s gas supply system. The method was shown to efficiently reduce the memory effects of Er and Nd in the graphite furnace, even in the presence of Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub> and LiNbO<sub>3</sub> matrices. However, chloride residues in the furnace may reduce the absorbance signal.

Using this CCl<sub>4</sub>-assisted halogenation, a novel GFAAS method has been elaborated and applied for the determination of Er and Nd dopants in Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub> optical single crystals. The cleaning step of the conventional GFAAS heating programme was replaced by this halogenation and this modified programme was applied at the end of every measurement series (3-5 measurements). After that a furnace blank was run to get rid of the chloride residues. Calibration could be performed by simple aqueous standards. The LOD of Er and Nd, for the solid crystal samples, was four and eight times better than the literature value, respectively. The reliability of this GFAAS method was checked by XRF spectrometry.

# Köszönetnyilvánítás

Köszönetem fejezem ki Dr. Kollár János korábbi igazgatónak és Dr. Buka Ágnes igazgató asszonynak (MTA Wigner SZFI), hogy támogatták a munkámat és fiatal kutatói szerződést biztosítottak számomra az MTA SZFKI-ban és jogutódjában, az MTA Wigner SZFI-ben.

Hálásan köszönöm Dr. Czitrovsky Aladár osztályvezetőnek (MTA Wigner SZFI) és Dr. Hebling János igazgatónak (PTE TTK Fizikai Intézet), hogy munkámat figyelemmel kísérték és ahhoz anyagi támogatást nyújtottak. Köszönöm Dr. Kovács László korábbi osztályvezetőnek (MTA Wigner SZFI), hogy a munkámat figyelemmel kísérte és támogatta.

Hálásan köszönöm Dr. Ajtony Zsolt tanszékvezető egyetemi docens (NYME) segítségét és hasznos tanácsait, valamint a hozzáférést az atomabszorpciós szakirodalom Bibliájához. Megköszönöm Dr. Mezei Pál tudományos tanácsadónak és Dr. Cserfalvi Tamás egyetemi docensnek, hogy az elektrolitkatódos atmoszférikus kisülési plazmával kapcsolatos kísérleteimet támogatták, továbbá, hogy segítséget nyújtottak a gyakran meghibásodó atomabszorpciós készülék szervizelésében.

Köszönöm az ICP-MS méréseket Dr. Széles Évának, Dr. Stefánka Zsoltnak és Fél Kornélnak (MTA EK IKI). Az ICP-OES mérések Dr. Varga Imre Péter (ELTE TTK KI,) munkáját dicsérik. Eredményeim értelmezéséhez felhasználtam Dr. Osán János (MTA EK AEKI) XANES vizsgálatait és Dr. Alföldy Bálint (MTA EK AEKI) EPMA méréseit, melyek nagy segítségemre voltak.

Köszönettel tartozom Kardos Mártának és Fischer Évának (MTA Wigner SZFI) a mintaelőkészítésben nyújtott segítségükért. Köszönöm Matók Gyulának a kristályminták vágását és az egykori Kristályfizika Osztály ezzel foglalkozó dolgozóinak, Perczel Irénnek, Száger Mártának és Szaller Zsuzsannának a kristályok növesztését.

Végezetül megköszönöm Bencs Lászlónak a témavezetését, hasznos tanácsait, valamint a K67647 számú OTKA pályázat támogatását.

# Irodalomjegyzék

## Felhasznált irodalom

- [1] Lengyel Krisztián, *OH rezgések abszorpciójának vizsgálata oxidkristályokban*, PhD dolgozat, (2004).
- [2] I. Földvári, Á. Péter, R. Voszka, L. A. Kappers, *J. Cryst. Growth*, **100** 75 (1990).
- [3] A. A. Ballmann, *J. Am. Ceram. Soc.* **48** 112 (1965).
- [4] K. Polgár, Á. Péter, L. Kovács, G. Corradi, Zs. Szaller, *J. Cryst. Growth*, **177** 211 (1997).
- [5] T. Volk, M. Wöhlecke, *Lithium Niobate: Defects, Photorefractive and Ferroelectric switching*, Springer, (2009).
- [6] Á. Péter, O. Szakács, I. Földvári, L. Bencs, A. Munoz F., *Mat. Res. Bull.* **31** 1067, (1996).
- [7] I. Földvári, C. Denz, Á. Péter, J. Petter, F. Visinka, *Opt. Comm.* **177** 105 (2000).
- [8] I. Földvári, L. A. Kappers, R. H. Bartram, Á. Péter, *Opt. Mat.* **10** 47 (1998).
- [9] I. Földvári, A. Munoz F., E. Camarillo, Á. Péter, R. Soza F., *Opt. Mat.* **14** 137 (2000).
- [10] R. Sosa, I. Földvári, A. Watterich, A. Munoz, R. S. Maillard, G. Kugel, *J. Lumin.* **111** 25 (2005).
- [11] I. Földvári, A. Baraldi, R. Capelletti, N. Magnani, R. Sosa F., A. Munoz F., L. A. Kappers, A. Watterich, *Opt. Mat.* **29** 688 (2007).
- [12] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, I. Földvári, K. Lengyel, *Opt. Mat.* **30** 139 (2007).
- [13] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki, I. Földvári, *Cryst. Res. Tech.* **42** 1335 (2007).
- [14] R. Lisiecki, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, I. Földvári, Á. Péter, *Opt. Mat.* **31** 306 (2008).
- [15] B. Welz, M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, Third, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, (1999).
- [16] Záray Gyula (szerk.), *Az elemanalitika korszerű módszerei*, Akadémiai Kiadó, (2006).

- [17] R. D. Beaty, J. D. Kerber, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, The Perkin-Elmer Corporation, (1993).
- [18] B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, *High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VCH, (2005).
- [19] A. Walsh, *Apparatus for Spectrochemical Analysis*, Australian Patent Specification **163 586** (1953).
- [20] A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, **7** 108 (1955).
- [21] C. Th. J. Alkemade, J. M. W. Milatz, *J. Opt. Soc. Am.* **45** 583 (1955).
- [22] T. Kántor, E. Pungor, J. Sztatisz, L. Bezúr, *Talanta*, **26** 357 (1979).
- [23] J. Ip, Y. Thomassen, L. R. P. Butler, B. Radziuk, J. C. Van Loon, *Anal. Chim. Acta*, **110** 1 (1979).
- [24] T. Kántor, *Spectrochim. Acta Part B*, **56** 1523 (2001).
- [25] B. V. L'vov, *J. Eng. Phys. (U. S. S. R.)*, **2** 44 (1959).
- [26] B. V. L'vov, G. G. Lebedev, *Zhur. Priklad. Spektroskopii*, **7** 264 (1967).
- [27] B. V. L'vov, *Spectrochim. Acta*, **24B** 53 (1969).
- [28] H. Massmann, *Spectrochim. Acta*, **23B** 215 (1968).
- [29] W. Holak, *Anal. Chem.* **41** 1712 (1969).
- [30] M. J. Cal-Prieto, M. Felipe-Sotelo, A. Carlosena, J. M. Andrade, P. López-Mahía, S. Muniategui, D. Prada, *Talanta*, **56** 1 (2002).
- [31] B. Welz, D. L. G. Borges, F. G. Lepri, M. G. R. Vale, U. Heitmann, *Spectrochim. Acta Part B*, **62** 873 (2007).
- [32] M. Aramendía, M. Resano, F. Vanhaecke, *Anal. Chim. Acta*, **648** 23 (2009).
- [33] D. C. Manning, F. Fernandez, *At. Absorpt. Newsl.* **9** 65 (1970).
- [34] B. V. L'vov, *Spectrochim. Acta Part B*, **33** 153 (1978).
- [35] B. V. L'vov, V. G. Nikolaev, E. A. Norman, L. K. Polzik, M. Mojica, *Spectrochim. Acta Part B*, **41** 1043 (1986).
- [36] W. Slavin, D. C. Manning, G. R. Carnrick, *At. Spectrosc.* **2** 137 (1981).
- [37] W. Slavin, D. C. Manning, G. R. Carnrick, *J. Anal. At. Spectrom.* **3** 13 (1988).
- [38] B. V. L'vov, W. Frech, *Spectrochim. Acta*, **48B** 425 (1993).
- [39] R. D. Ediger, *At. Absorpt. Newsletter*, **14** 127 (1975).

- [40] G. Schlemmer, B. Welz, *Spectrochim. Acta Part B*, **41** 1157 (1986).
- [41] H. M. Ortner, E. Bulska, U. Rohr, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz, *Spectrochim. Acta Part B*, **57** 1835 (2002).
- [42] W. Slavin, G. R. Carnrick, D. C. Manning, *Anal. Chem.* **56** 163 (1984).
- [43] J. M. Harnly, N. J. Miller-Ihli, T. C. O'Haver, *Spectrochim. Acta Part B*, **39** 305 (1984).
- [44] W. Frech, D. C. Baxter, B. Hütsch, *Anal. Chem.* **58** 1973 (1986).
- [45] M. T. C. De Loos Vollebreght, L. De Galan, J. W. M. Van Uffelen, *Spectrochim. Acta*, **41B** 825 (1986).
- [46] S. B. Smith, G. M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.* **37** 419 (1983).
- [47] J. Fazakas, *Anal. Lett.* **15** 21 (1982).
- [48] M. A. Belarra, M. Resano, J. R. Castillo, *Spectrochim. Acta Part B*, **52** 1223 (1997).
- [49] J. M. Harnly, T. C. O'Haver, B. Golden, W. R. Wolf, *Anal. Chem.* **51** 2007 (1979).
- [50] J. D. Messmann, M. S. Epstein, T. C. Rains, T. C. O'Haver, *Anal. Chem.* **55** 1055 (1983).
- [51] J. M. Harnly, *Anal. Chem.* **58** 933A (1986).
- [52] J. M. Harnly, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **355** 501 (1996).
- [53] A. M. Gunn, D. L. Millard, G. F. Kirkbright, *Analyst*, **103** 1066 (1978).
- [54] A. L. Gray, A. R. Date, *Analyst*, **108** 1033 (1983).
- [55] M. A. Belarra, M. Resano, J. R. Castillo, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** 489 (1998).
- [56] M. A. Belarra, M. Resano, J. R. Castillo, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** 547 (1999).
- [57] M. A. Belarra, I. Belategui, I. Lavilla, J. M. Anzano, J. R. Castillo, *Talanta*, **46** 1265 (1998).
- [58] M. A. Belarra, C. Crespo, M. P. M. Garbayo, J. R. Castillo, *Spectrochim. Acta Part B*, **52** 1855 (1997).
- [59] A. Baysal, N. Ozbek, S. Akman, *Food Chem.* **123** 901 (2010).
- [60] A. Baysal, S. Akman, *Microchem. J.* **98** 291 (2011).

- [61] N. Coskun, S. Akman, *Spectrochim. Acta Part B*, **60** 415 (2005).
- [62] A. Baysal, S. Akman, *Spectrochim. Acta Part B*, **65** 340 (2010).
- [63] S. Atilgan, S. Akman, A. Baysal, Y. Bakircioglu, T. Szigeti, M. Óvári, Gy. Zárar, *Spectrochim. Acta Part B*, **70** 33 (2012).
- [64] M. Hornung, V. Krivan, *Spectrochim. Acta Part B*, **54** 1177 (1999).
- [65] M. A. Belarra, C. Crespo, M. Resano, J. R. Castillo, *Spectrochim. Acta Part B*, **55** 865 (2000).
- [66] P. Török, M. Žemberyová, *Spectrochim. Acta Part B*, **66** 93 (2011).
- [67] P. Török, M. Žemberyová, *Spectrochim. Acta Part B*, **71-72** 80 (2012).
- [68] P. Török, M. Žemberyová, *Food Chem.* **132** 554 (2012).
- [69] A. S. Ribeiro, M. A. Vieira, A. F. da Silva, D. L. G. Borges, B. Welz, U. Heitmann, A. J. Curtius, *Spectrochim. Acta Part B*, **60** 693 (2005).
- [70] A. F. da Silva, F. G. Lepri, D. L. G. Borges, B. Welz, U. Heitmann, *J. Anal. At. Spectrom.* **21** 1321 (2006).
- [71] N. Coskun, S. Akman, *Talanta*, **64** 496 (2004).
- [72] M. Hornung, V. Krivan, *Anal. Chem.* **70** 3444 (1998).
- [73] M. Resano, M. A. Belarra, J. R. Castillo, F. Vanhaecke, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** 1383 (2000).
- [74] J. C. Eames, J. P. Matousek, *Anal. Chem.* **52** 1248 (1980).
- [75] H. Minami, Q. Zhang, H. Itoh, I. Atsuya, *Microchem. J.* **49** 126 (1994).
- [76] I. Atsuya, H. Minami, Q. Zhang, *Bunseki Kagaku*, **42** 167 (1993).
- [77] J. Pauwels, C. Hoffmann, C. Vandecasteele, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **348** 411 (1994).
- [78] R. Nowka, H. Müller, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **359** 132 (1997).
- [79] R. Nowka, I. L. Marr, T. M. Ansari, H. Müller, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **364** 533 (1999).
- [80] M. G. R. Vale, M. M. Silva, B. Welz, R. Nowka, *J. Anal. At. Spectrom.* **17** 38 (2002).



- [81] A. F. da Silva, D. L. G. Borges, B. Welz, M. G. R. Vale, M. M. Silva, A. Klassen, U. Heitmann, *Spectrochim. Acta Part B*, **59** 841 (2004).
- [82] A. Sahuquillo, G. Rauret, A. Rehnert, H. Muntau, *Anal. Chim. Acta*, **476** 15 (2003).
- [83] W. Schön, A. Detcheva, B. Dressler, K. Danzer, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **361** 106 (1998).
- [84] M. D. Huang, V. Krivan, *J. Anal. At. Spectrom.* **18** 367 (2003).
- [85] B. Docekal, V. Krivan, *Spectrochim. Acta Part B*, **50** 517 (1995).
- [86] M. D. Huang, V. Krivan, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **368** 227 (2000).
- [87] K. Friese, V. Krivan, *Spectrochim. Acta Part B*, **53** 1069 (1998).
- [88] P. Barth, J. Hassler, I. Kudrik, V. Krivan, *Spectrochim. Acta Part B*, **62** 924 (2007).
- [89] M. Resano, E. Garcia-Ruiz, F. Vanhaecke, C. Crespo, M. Belarra, *J. Anal. At. Spectrom.* **19** 958 (2004).
- [90] M. D. Huang, V. Krivan, *Spectrochim. Acta Part B*, **62** 297 (2007).
- [91] M. N. M. Reyes, R. C. Campos, *Talanta*, **70** 929 (2006).
- [92] P. Török, M. Žemberyová, *Spectrochim. Acta Part B*, **65** 291 (2010).
- [93] J. Stupar, F. Dolinšek, *Spectrochim. Acta Part B*, **51** 665 (1996).
- [94] Q. Zhang, H. Minami, S. Inoue, I. Atsuya, *Anal. Chim. Acta*, **401** 277 (1999).
- [95] A. Baysal, M. Ozcan, S. Akman, *Food Chem. Tox.* **49** 1399 (2011).
- [96] M. Resano, E. Mozas, C. Crespo, J. Perez, E. Garcia-Ruiz, M. A. Belarra, *Spectrochim. Acta Part B*, **71-72** 24 (2012).
- [97] I. De Schrijver, M. Aramendia, L. Vincze, M. Resano, A. Dumoulin, F. Vanhaecke, *Spectrochim. Acta Part B*, **62** 1185 (2007).
- [98] I. C. F. Damin, M. M. Silva, M. G. R. Vale, B. Welz, *Spectrochim. Acta Part B*, **62** 1037 (2007).
- [99] M. Resano, J. Briceño, M. A. Belarra, *Spectrochim. Acta Part B*, **64** 520 (2009).

- [100] I. N. B. Castilho, B. Welz, M. G. R. Vale, J. B. de Andrade, P. Smichowski, A. A. Shaltout, L. Colares, E. Carasek, *Talanta*, **88** 689 (2012).
- [101] G. Heyne, *Angew. Chem.* **45** 612 (1932).
- [102] G. W. Standen, L. Kovach, *Proc. Am. Soc. Test. Mater.* **35** 79 (1935).
- [103] T. Kántor, S. A. Clyburn, C. Veillon, *Anal. Chem.* **46** 2205 (1974).
- [104] G. F. Kirkbright, R. D. Snook, *Anal. Chem.* **51** 1938 (1979).
- [105] T. Kántor, É. Hanák-Juhai, E. Pungor, *Spectrochim. Acta Part B*, **35** 401 (1980).
- [106] T. Kántor, L. Bezúr, E. Pungor, J. D. Winefordner, *Spectrochim. Acta Part B*, **38** 581 (1983).
- [107] B. Wanner, P. Richner, B. Magyar, *Spectrochim. Acta Part B*, **51** 817 (1996).
- [108] J. B. Truscott, L. Bromley, P. Jones, E. H. Evans, J. Turner, B. Fairman, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** 627 (1999).
- [109] D. M. Goltz, D. C. Grégoire, C. L. Chakrabarti, *Spectrochim. Acta Part B*, **50** 1365 (1995).
- [110] Gy. Záray, T. Kántor, G. Wolff, Z. Zadgorska, H. Nickel, *Mikrochim. Acta*, **107** 345 (1992).
- [111] T. Kántor, *Spectrochim. Acta Part B*, **55** 431 (2000).
- [112] T. Kántor, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **355** 606 (1996).
- [113] Gy. Záray, F. Leis, T. Kántor, J. Hassler, G. Tölg, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **346** 1042 (1993).
- [114] W. Schrön, A. Liebmann, G. Nimmerfall, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **366** 79 (2000).
- [115] J. P. Matousek, R. T. Satumba, R. A. Bootes, *Spectrochim. Acta Part B*, **44** 1009 (1989).
- [116] J. M. Ren, E. D. Salin, *Spectrochim. Acta Part B*, **49** 555 (1994).
- [117] J. M. Ren, E. D. Salin, *Spectrochim. Acta Part B*, **49** 567 (1994).
- [118] J. Hamier, E. D. Salin, *Spectrochim. Acta Part B*, **53** 621 (1998).
- [119] T. Peng, Z. Jiang, Y. Qin, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** 1049 (1999).
- [120] T. Peng, Z. Jiang, B. Hu, Z. Liao, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **364** 551 (1999).

- [121] T. Peng, P. Du, B. Hu, Z. Jiang, *Anal. Chim. Acta*, **421** 75 (2000).
- [122] T. Peng, G. Chang, L. Wang, Z. Jiang, B. Hu, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **369** 461 (2001).
- [123] M. C. Wende, J. A. C. Broekaert, *Spectrochim. Acta Part B*, **57** 1897 (2002).
- [124] S. Chen, D. Lu, Q. Xu, *Can. J. Anal. Sci. Spectr.* **49** 290 (2004).
- [125] F. Wang, Z. Jiang, B. Hu, T. Peng, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** 1619 (1999).
- [126] Gy. Záray, I. Varga, T. Kántor, *J. Anal. At. Spectrom.* **9** 702 (1994).
- [127] T. Kántor, Gy. Záray, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **342** 927 (1992).
- [128] L. Bencs, O. Szakács, T. Kántor, *Spectrochim. Acta Part B*, **54** 1193 (1999).
- [129] J. P. Matousek, H. K. L. Powell, *Spectrochim. Acta Part B*, **41** 1347 (1986).
- [130] L. Bencs, T. Kántor, M. Kardos, O. Szakács, *Proceedings of the 4th European Furnace Symposium and XVth Slovak Spectroscopic Conference, Košice-High Tatras*, 63 (2000).
- [131] A. Asfaw, G. Wibetoe, *Anal. Bioanal. Chem.* **379** 526 (2004).
- [132] H. J. Heinrich, R. Matschat, *Spectrochim. Acta Part B*, **62** 807 (2007).
- [133] S. P. Ericson, M. L. McHalsky, B. Jaselskis, *At. Spectrosc.* **8** 101 (1987).
- [134] B. Docekal, V. Krivan, *Anal. Chim. Acta*, **279** 253 (1993).
- [135] F. Wang, Z. Jiang, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** 539 (1998).
- [136] E. Knutsen, G. Wibetoe, I. Martinsen, *J. Anal. At. Spectrom.* **10** 757 (1995).
- [137] T. M. Sørli, G. Wibetoe, *Anal. Bioanal. Chem.* **376** 721 (2003).
- [138] S. Scaccia, G. Zappa, *Spectrochim. Acta Part B*, **55** 1271 (2000).
- [139] B. Welz, G. Schlemmer, *At. Spectrosc.* **9** 81 (1988).
- [140] J. P. Byrne, A. L. Carambassis, *Spectrochim. Acta Part B*, **51** 87 (1996).
- [141] Bencs László, *Grafítkemencés atomabszorpciós módszerek tanulmányozása bizmut-tellurit optikai egykristályok adalékelemeinek meghatározásához*, Doktori (Ph.D.) értekezés, (1999).

- [142] L. Bencs, O. Szakács, *Spectrochim. Acta Part B*, **52** 1483 (1997).
- [143] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **12** 537 (2005).
- [144] U. Kurfürst, *Solid Sample Analysis*, Springer, Berlin, (1998).
- [145] Inczédy János, *Folyamatos és automatikus analízis*, Műszaki Könyvkiadó, (1984).

## Saját közleményeim

### Az értekezéshez kapcsolódó folyóiratszövegek

1.) László Bencs, Krisztina György, Márta Kardos, János Osán, Bálint Alföldy, Imre Varga, Zsolt Ajtony, Norbert Szoboszlai, Zsolt Stefánka, Éva Széles, László Kovács, *Determination of trace elements in lithium niobate crystals by solid sampling and solution-based spectrometry methods*, **Analytica Chimica Acta**, 726 1-8 (2012).

2.) Krisztina György, Zsolt Ajtony, Katleen Van Meel, René Van Grieken, Aladár Czitrovszky, László Bencs, *Fast heating induced impulsed halogenation of refractory sample components in electrothermal atomic absorption spectrometry by direct injection of a liquid halogenating agent*, **Talanta**, 85 1253-1259 (2011).

### Az értekezéshez kapcsolódó konferencia poszter és előadás

3.) György Krisztina, Ajtony Zsolt, Bencs László, *Nehezen párolgó mintakomponensek halogénezése grafitkemencés atomabszorpciós meghatározáshoz*; **56. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés**, Veszprém, 2013. júl. 1-3, (poszter).

4.) György Krisztina, Ajtony Zsolt, Varga Imre, Széles Éva, Stefánka Zsolt, Bencs László, *Lítium-niobát kristályok adalékelemeinek szilárdmintás és oldatos grafitkemencés atomabszorpciós meghatározása*, **56. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés**, Veszprém, 2013. júl. 2, (előadás).

#### **Az értekezéshez nem kapcsolódó folyóiratcikkek**

5.) Zsolt Ajtony, Norbert Szoboszlai, Emőke Klaudia Suskó, Pál Mezei, Krisztina György, László Bencs, *Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper and lead content*, **Talanta**, 76 627-634 (2008).

6.) Krisztina György, László Bencs, Pál Mezei, Tamás Cserfalvi, *Novel application of the electrolyte cathode atmospheric glow discharge: Atomic absorption spectrometry studies*, **Spectrochimica Acta Part B**, 77 52-57 (2012).

#### **Az értekezéshez nem kapcsolódó konferencia posztterek**

7.) Mezei Pál, Cserfalvi Tamás, Bencs László, György Krisztina: *Elektrolitkatódos atmoszférikus kisülés vizsgálata atomabszorpciós spektroszkópiával*; **Kvantumelektronika 2008**, VI. szimpózium a hazai kvantumelektronikai kutatások eredményeiről, Budapest, 2008. okt. 17.

8.) Pál Mezei, Tamás Cserfalvi, László Bencs, Krisztina György: *Investigation of the metal distributions in the plasma of the Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharge*; **Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVI**, Budapest, 2009. szept. 2.